JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 64.

LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des vierundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(24. Juli 1901.)

Seite

A. Wróblewski: Ueber den Buchner'schen Hefepresssaft . 1

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLVII. H. Mehner: Zur Kenntniss der Ester der Anthranilsäure 70

H. Decker: Ueber Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile. (Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau. Abtheilung von Prof. Markownikoff) 85

A. Michael: Ueber die isomeren Isobutylenchlorhydrine und die Zersetzung der gemischten Aether durch Halogenwasserstoff 102

J. Kondakow: Ein bemerkenswerther Fall von Polymerisation des Diisopropenyls (Dimethyl-2,3-Butadien-1,3) . 109

O. Hesse: Ueber Lobarsäure und Usnetinsäure 110

Drittes, viertes, fünftes und sechstes Heft.

(16. September 1901.)

Nic. Kijner: Ueber eine neue Darstellungsmethode der fetten und cyklischen Hydrazine 113

Seite

Mittheilungen aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

B. Rassow: Studien über Hydrazoverbindungen . . . 129

II. Ueber die Einwirkung von Hydrazobenzolen auf Aldehyde 129

B. Rassow und M. Lummerzheim: Ueber die Produkte der Einwirkung des Benzaldehydes und aliphatischer Aldehyde auf Hydrazobenzol 136

A. Goldberg: Zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes (Fortsetzung) . . 166

A. Edinger und W. Arnold: Zur Kenntniss der Chemie des Akridins 182

E. Bamberger und J. Müller: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf einige aliphatische Aldehyde und Ketone 199

E. Bamberger und P. de Gruyter: Ueber Formazylmethylketon 222

A. Hesse und O. Zeitschel: Ueber Orangenblüthenöl . . 245

C. Schall: Ueber Carbodiphenylimid 261

O. Hesse: Ueber die Alkaloïde der Mandragorawurzel . . 274

O. Hesse: Ueber Acetyltropasäure 286

F. Haber: Bemerkungen zur Richtigstellung der Ausführungen des Herrn Binz 289

G. Cohn: Condensationsprodukte der Phenoxacetsäuren mit o-Amidophenol 293

Siebentes Heft.

(30. September 1901.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität zu Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren; von Th. Curtius. (XX.—XXII. Abhandlung.)

4. H. Jordan: Das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure 297

5. E. Boetzelen: Das Hydrazid und Azid der Phenylessigsäure 314

6. H. Foerster: Das Hydrazid der m-Chlorbenzoësäure 324

Seite

Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung; von Th. Curtius. (III. Abhandlung.)

7. A. Kufferath: Ueber Pyrazolon(3)essigsäure . . . 334

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

84. G. Wagner jun.: Ueber Allylmethylisopropylcarbinol 349

Achtes Heft.

(19. October 1901.)

O. Hesse: Ueber Hyoscin und Atroscin 353

K. Krassusky: Zur Frage über die Structur des Isobutylenchlorhydrins (eine Antwort an Herrn A. Michael) . . 387

A. Kötz und P. Spiess: Ueber die Bildung von Kohlenstoffringen (vorläufige Mittheilung) 394

Neuntes und zehntes Heft.

(11. November 1901.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren; von Th. Curtius. (XXIII.—XXIV. Abhandlung.)

8. H. Hille: Das Hydrazid und Azid der Propionsäure und der Isovaleriansäure 401

9. F. H. Dellschaft: Das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure 419

A. Goldberg: Zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes. (Schluss) . . . 439

Alb. Edinger und W. Arnold: Zur Kenntniss der Chemie des Akridins. (Schluss) 471

J. Klimont: Ueber die Einwirkung der höheren aliphatischen Säuren anf neutrale Alkalicarbonate 494

P. Petrenko-Kritschenko und S. Mosseschwili: Ueber Ketonreactionen des γ-Lutidons. (Vorläufige Mittheilung) 496

Elftes und zwölftes Heft.

(16. December 1901.)

Seite

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

R. Gnehm und Ed. A. Rübel: Ueber Derivate des p-Tolyl-α-naphtylamins 497

A. Kötz und Otto Sevin: Zur Kenntniss mehrgliedriger heterocyclischer Verbindungen. (1. Mittheilung) . 518

Aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Troeger: Ueber Amidolophine 530

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

85. Arbusoff: Ueber das Allylmethylphenylcarbinol . 546

86. Constantin Talieff: Ueber die Allylmethylbutylcarbinole mit normalem und secundärem Butylradical 555

J. Gadamer: Ueber Hyoscin und Atroscin. Erwiderung auf O. Hesse's gleichlautenden Artikel 566

Hermann Kunz-Krause: Zur Frage der spontanen Umwandlung des Atroscin-Hesse in i-Scopolamin-Schmidt . 569

Berichtigungen 571

Register 572

Ueber den Buchner'schen Hefepresssaft[1]);

von

A. Wróblewski.

I. Einleitung.

Im Jahre 1897 sind die ersten Publicationen von Eduard Buchner über die alkoholische Gärung ohne Hefezellen erschienen. Bald nachher hat man seine Entdeckung nachzuprüfen versucht, wobei aber meistentheils negative Resultate erhalten wurden (Green, Stavenhagen u. a.). Bestätigungen erfolgten nur von Lange und Will, welche vorher ebenfalls über negative Resultate berichtet hatten. Ueber die genannte Frage sind zahlreiche weitere Aufsätze erschienen, in welchen die Buchner'sche Enzymtheorie scharf angegriffen wurde. Es fehlte auch nicht an Prioritätsstreitigkeiten (Manassein, Schunck). Selbst $1^1/_2$ Jahre später erfreute sich die Buchner'sche Entdeckung noch keines allgemeinen Vertrauens.

Seit einigen Jahren mit der Untersuchung der Enzyme und in der letzten Zeit besonders mit der des Invertins beschäftigt, erblickte ich im Hefepresssafte ein gutes Ausgangsmaterial zur Isolirung des Invertins, und ich beabsichtigte einige Buchner'sche Versuche nachzuprüfen. Nachdem es sich aber erwiesen hatte, dass seine Befunde sich nicht vollständig bestätigen lassen, mussten die Versuche erweitert werden.

---

[1]) Die vorliegende Abhandlung (welche bei der Redaction am 10. April eingegangen ist) stellt eine gekürzte Uebersetzung der in den polnischen Abhandlungen der Ak. d. Wiss. in Krakau veröffentlichten Arbeit dar. Die vorläufigen Mittheilungen, welche sich hierauf beziehen, wurden im Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau (April und November 1898, März 1899, October und December 1900 und Februar 1901), sowie im Centralblatt für Physiologie 1899, Heft 12, veröffentlicht. — Vgl. auch Centralbl. f. Physiol. 1899, Heft 21 und Ber. 31, 3218.

II. Ueber die Fermentation ohne Hefezellen.

1. Methode der Herstellung von Hefepresssaft.

Zur Erzeugung von Hefepresssaft wurde von mir eine hydraulische Presse angewendet, mit welcher bis zur Spannung von 300 Atmosphären mit einem Gesammtdruck von 25,964 Kgrm. und spec. Druck von 246 Kgrm. pro. Qcm. gepresst werden konnte. Der Inhalt des Pressgefässes betrug ca. 1,5 Liter. Mitunter kam klebrige Hefe zur Anwendung, welche nach dem Verreiben mit Seesand eine Masse gab, die beim Auspressen eine nur sehr kleine Saftmenge von schwach fermentativer Wirkung gab.

Wenn man zerriebene Hefe auspresst, so wird die teigartige, in Segeltuch eingewickelte Masse im Stahlcylinder mittelst des Kolbens der Presse zusammengedrückt. Der Saft tritt zuerst aus den äusseren Schichten des Klumpens heraus. Beim Steigern des Druckes sickert der Saft aus den inneren Schichten durch die trockener gewordene äussere Schicht hindurch. Wenn der Druck zu rasch steigt, so presst sich diese äussere Schicht so stark zusammen, dass der Saft sich durch dieselbe wie durch ein Kieselguhr- oder Porzellanfilter filtrirt. Er wird dann weniger opalisirend, dünnflüssiger und wirkt schwächer fermentirend. Nach einiger Zeit wird die äussere Schicht so dicht, dass sie keinen Saft von Innen durchlässt. Man muss in Folge dessen den Druck sehr langsam steigern. Die hier dargelegte Anschauung über den Vorgang des Auspressens wird durch den folgenden Versuch illustrirt.

Die durch Verreiben von $^1/_2$ Kgrm. Hefe mit Seesand und Kieselguhr erhaltene teigartige Masse wurde bei allmählich steigendem Drucke ausgepresst. Zuerst wurde der beim spec. Drucke von 0—40 Kgrm., dann der bei einem solchen von 40—60 Kgrm. und schliesslich der bei einem spec. Druck von 60—73 Kgrm. ausfliessende Saft gesammelt. Aus der angeführten Tabelle I ist ersichtlich, dass der Versuch 22 Stunden lang dauerte; länger konnte man nicht auspressen, und eine Erhöhung des Druckes hätte nicht viel mehr Saft gegeben. Die erste Portion des Saftes betrug 31 Cm.^{3}, d. i. 71,2 %, die zweite 3,5 Cm.^{3}, d. i. 8 %, die dritte dagegen 9 Cm.^{3}, d. i. 20,7 %. Demnach ist die Hauptmenge des Saftes beim niedrigsten

Drucke erhalten worden. Die erste Portion bestand aus dem dicksten, dunkelsten und am stärksten opalisirenden Safte, die dritte dagegen aus dem klarsten, hellsten und dünnsten Safte.

Tabelle I.

Portion des Saftes	Spec. Druck pro 1 Qcm.	Die annähernde Quantität des ausfliessenden Saftes nach Verlauf von Stunden:								Annähernde Quantität der während der Fermentation entwickelten CO_2 in Cm.³
		½	1	2	3	5	6	7	9	
1	0—40	1	10	17	21	26	—	—	31	8,5
2	40—60	—	1	—	1,5	—	—	3,5	—	5
3	60—73	—	—	4	—	—	9	—	—	1,5

2. Die allgemeinen Eigenschaften des Presssaftes.

Der Hefepresssaft stellt eine dickliche, ziemlich klebrige Flüssigkeit dar, welche einen starken, angenehm aromatischen, hefeartigen, etwas säuerlichen Geruch hat. Er besitzt eine mehr oder weniger dunkle, braungelbe Farbe. Der Saft ist durchsichtig und opalisirend, im reflectirten Lichte erscheint er graublau fluorescirend. Er schmeckt süsslich, zusammenziehend, scharf, gewürzähnlich. Nicht nur der aus der Hefe verschiedener Arten und verschiedener Herkunft ausgepresste Saft, sondern auch derjenige aus verschiedenen Portionen desselben Hefevorrathes, kann seinen Eigenschaften nach verschieden sein. Wir haben schon gesehen, dass diese Eigenschaften sich auch im Laufe des Pressens ändern.

Das specifische Gewicht des Presssaftes entspricht nicht ganz genau demjenigen in der Zelle selbst, weil er ziemlich grosse Mengen von Kieselsäure enthält, die wahrscheinlich aus der Kieselguhr stammt. Wenn man die Eiweissstoffe des Presssaftes durch Erhitzen coagulirt und das Filtrat mit Alkohol in 6 Portionen fällt, so findet man im dritten und im fünften Niederschlage die grössten Quantitäten Kieselsäure.

Der klare Saft aus der dritten Portion (Tab. I) eignet sich zur Untersuchung im polarisirten Lichte. Wenn man

auch in diesem Falle bei Bestimmung der Polarisation auf Schwierigkeiten stiess, so konnte man doch an drei Saftproben verschiedener Herkunft constatiren, dass der Hefesaft die Polarisationsebene nicht dreht. Nur in einem Falle habe ich eine Drehung von ca. + 0,5° bemerkt, die wahrscheinlich durch einen Gehalt des Saftes an Glycogen hervorgerufen wurde.

3. Die alkoholische Gärung unter der Wirkung des Hefesaftes.

Der Hefepresssaft gärt für sich sehr wenig, oft konnte ich keine Kohlensäureentwicklung in demselben bemerken. In meinem Hefesafte war in der Regel nur sehr wenig Glycogen enthalten, und ich habe nie eine so starke Selbstgärung des Saftes beobachtet, wie die von Macfadyen, Morris und Rowland beschriebene.[1]) In Folge dessen habe ich diese Selbstgärung nicht berücksichtigt. Der daraus entstandene Fehler ist in allen zur Vergleichung kommenden Proben gleich gross und eliminirt sich dadurch. Ich habe auch nie versäumt, Controllproben anzustellen. Mit Rohrzucker dagegen fermentirte der Saft meistentheils gut. Die Gasentwicklung begann gewöhnlich 10—20 Minuten nach dem Zusatze von Zuckerlösung. Manchmal musste man auch mehrere Stunden warten. Diese Frist war nicht nur davon abhängig, dass Rohrzucker zuerst invertirt werden sollte, denn sie war auch bei Anwendung des Traubenzuckers nicht kürzer. Sie hatte vermuthlich zwei Ursachen. Es dauert eine gewisse Zeit, bis sich die Reaction durch die entstandenen Endprodukte anzeigt und bis sich die Flüssigkeit mit der erzeugten Kohlensäure gesättigt hat, sodass Gasentwicklung eintreten kann.

Zu den Gärversuchen wurden von mir die gewöhnlichen Gärungsröhrchenangewendet. Die Intensität der Gärung wurde durch annähernde Ablesung des Volums der im blinden Schenkel des Röhrchens ausgeschiedenen Kohlensäure geschätzt. Die ersten fünf Versuche mit Bäckereihefe misslangen. Es hat sich aber später gezeigt, dass auch diese Hefe einen, wenn auch nur sehr schwach vergärenden Saft liefert. Nachher wurde die aus der Okocimer Brauerei bezogene untergärige Hefe mit

---

[1]) Ber. 33, 2770.

gutem Erfolge verwendet.[1]) Für die weiteren Untersuchungen über die Eigenschaften der Zymase und des Invertins wurde die aus der Brauerei-Akademie in Wien bezogene Reinculturhefe angewendet, von der 30 Kgrm. verbraucht wurden. Das Temperaturoptimum liegt bei ca. 28°—30°. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Saftes wurden einzelne Hefezellen gefunden, welche in keinem Falle die beobachtete lebhafte Fermentation hervorrufen konnten. Es waren fast die ersten genaueren Versuche, welche die Entdeckung von Buchner bestätigten.

Der durch Berkefeld'sche oder durch Sandsteinfilter filtrirte Saft vergärte den Zucker wohl, wenn auch etwas schwächer, dagegen die Filtration durch die Chamberland'sche Kerze vernichtete in einem Falle diese Fähigkeit vollständig. Es ist wohl möglich, dass die Ursache in der starken Verstopfung der Poren lag. Aber auch Buchner und Macfadyen, Morris und Rowland bemerkten, dass der durch Chamberland's Kerzen filtrirte Saft bedeutend schwächer wirkte. Dies stimmt mit meiner Beobachtung überein, dass beim Auspressen des Saftes immer schwächer vergärender Saft ausfliesst, wie die in Tab. I dargestellten Versuchsresultate zeigen. In der letzten Colonne dieser Tabelle sind Volume der Kohlensäure angegeben, die im Laufe von 4 Stunden bei den parallel angestellten Proben entwickelt worden sind. Die Unterschiede sind bedeutend: am stärksten wirkt der Saft aus der ersten, am schwächsten der aus der dritten Portion.

Bei der Prüfung der Wirkung des Saftes auf verschieden zusammengesetzte Kohlehydrate habe ich gefunden, dass weder der Hefesaft, noch die lebende Hefe die Stärkekörner zu lösen vermag, während der Stärkekleister, wie auch die lösliche Stärke[2]) vergoren wurden. Das von mir aus Malz erhaltene Araban wird dabei nicht gespalten, wie es aus der angeführten Zusammenstellung ersichtlich ist. Alle 5 Proben sind im Thermostaten 4 Stunden lang geblieben.

---

[1]) Anzeiger d. Akad. d. Wiss. in Krakau, Nov. 1898 u. März 1899.

[2]) Nach der von mir in der Chem. Ztg. 22, Nr. 38 angegebenen Methode erhalten.

Laufende Zahl des Versuchs	Cm.³ des Saftes	Zugesetzt je 0,2 Grm. von folgenden Substanzen	Annähernde Quantität der entwickelten CO_2 in Cm.³
1	14	Stärke	0
2	14	Lösliche Stärke	8,0
3	14	Glykogen	8,1
4	14	Araban	0
5	10,5	(3,5 Cm.³ Stärkekleister mit 0,2 Grm. Stärke.)	5,7

III. Ueber die Eigenschaften der Zymase.

1. Die allgemeinen Eigenschaften der Zymase.

Buchner ist der Meinung, dass die alkoholische Gärung unter der Wirkung eines im Hefesafte gelösten Enzymes stattfindet, das er Zymase genannt hat. Er hat auch in seiner ersten Publication angegeben, dass Zymase durch Pergament diffundirt, was er später zurücknahm. Die oben beschriebenen Versuche sprechen aber eher dafür, dass Zymase ein colloïdaler und wenig in Wasser löslicher Körper ist. Es war ferner interessant, zu entscheiden, ob Zymase während der Fermentation durch die Zellmembran diffundirt und draussen wirkt, oder ob der Zucker durch die Membran hineindiffundirt und durch die in der Zelle befindliche Zymase in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Es wurden 100 Grm. frischer Hefe mit 300 Ccm. 10 procent. Rohrzuckerlösung gemengt und bei 30° gehalten. Nach 4 Stunden, als die Fermentation in vollem Gange war und sich so viel Kohlensäure entwickelte, dass eine grosse Schaumschicht darauf stand, wurde die Flüssigkeit durch ein Sandsteinfilter filtrirt. Im Filtrate kam auch nach mehreren Stunden keine Gärung zu Stande. Durch das Filter gingen keine Hefezellen hindurch, wohl aber die im Presssafte befindliche Zymase. Dieser Versuch wurde zweimal wiederholt mit dem Unterschiede, dass die Filtration nach 2 Stunden und nach 6 Stunden dauernder Gärung vorgenommen wurde. Daraus folgt, dass Zymase nur im Innern der Hefezellen auf den Zucker wirkt, dass sie nach aussen nicht diffundirt, der Zucker dringt dagegen allmählich hinein und zerfällt

in der Zelle in Alkohol und Kohlensäure, welche demnach echte Excrete der Hefezelle sind.

2. Einfluss von Neutralsalzen auf die Zymase.

Zymase ist sehr empfindlich auf die Wirkung von Neutralsalzen, so dass ein Zusatz von 1 % eines solchen ihre Wirkung bedeutend zu schwächen vermag. In der Vermuthung, dass diese Wirkung osmotischen Charakters sein könnte, versuchte ich äquimolekulare Mengen dieser Salze anzuwenden, aber der Effect war nicht bei allen Proben derselbe. Es wurde demnach hierdurch keine Stütze für die Protoplasma-Theorie der Zymase erworben.

Ich habe bei diesen Versuchen bemerkt, dass der Zusatz von sehr kleinen Mengen der Neutralsalze zum Safte die vergärende Wirkung des Saftes erhöht und dass dasselbe bei der Anwendung der lebenden Hefezellen wahrgenommen wird, aber ich konnte nicht die Buchner'sche Beobachtung bestätigen, dass grosse Mengen von Ammonsalzen ohne Wirkung auf die Gärung seien.

In Tabelle II sind die Ergebnisse meiner Versuche in Bezug auf NaCl, $MgSO_4$, KNO_3 und Na_2SO_4 zusammengestellt; sie kommen von zwei Reihen der parallelen Proben her, für jede Reihe diente eine besondere Portion des Saftes. Die Beobachtungen wurden nach 6stündigem Digeriren der Proben im Ostwald'schen Thermostaten bei 28°—30° gemacht. In der vorletzten Colonne sind die Nummern der Stellen angegeben, welche ein jedes Gläschen annimmt, wenn man dieselben nach der Quantität der ausgeschiedenen Kohlensäure ordnet, mit der am intensivsten gärenden anfangend.[1])

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, dass der Zusatz von ca. 1 % NaCl, $MgSO_4$, KNO_3 und Na_2SO_4 auf die Gärung hemmend wirkt und ca. 2,5 % dieser Salze dieselbe vollständig aufhebt, während im Allgemeinen sehr kleine Quantitäten dieser Salze, nämlich 0,3 %—0,6 %, die Intensität der Gärung, wenn auch nur in geringem Grade, erhöhen. Na_2SO_4 wirkt auch in der geringen Quantität von 0,3 % schon gärungshemmend.

---

[1]) Diese Bemerkungen beziehen sich auch auf die folgenden Tabellen.

Tabelle II.

Nr. des Versuches	Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ d. 60prc. Rohrzuckerlösung	NaCl %	Annähernde Anzahl d. Cm.³ d. entw. CO_2	Nr. der Probe in Bezug auf Intensität der Gärung	Bemerkungen über das Aussehen der gärenden Flüssigkeiten
Reihe I. 1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	8	3	normal
2	„		„	0,62	8,5	2	„
3	„		„	1,25	6,5	4	„
4	„		„	2,50	0,1	6	kleiner Niederschlag
5	„		„	5,00	0,0	7	„
6	„		„	10,00	0,0	7	„
				$MgSO_4$ %			
7	„		„	0,62	9	1	normal
8	„		„	1,25	6	5	Niederschlag
9	„		„	2,50	0	7	„
				KNO_3 %			
Reihe II. 10	„		„	0,00	7	2	—
11	„		„	0,31	8,5	1	—
12	„		„	0,63	7,2	2	—
13	„		„	1,25	2,1	4	—
				Na_2SO_4 %			
14	„		„	0,31	3	3	—
15	„		„	0,63	1	5	—
16	„		„	1,25	0,1	6	—
17	„		„	2,50	0	7	—
18	„		„	5,00	0	7	—
19	„		„	10,00	0	7	—

3. Einfluss von Säuren und Alkalien auf die Zymase.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind angestellt worden, um zu erfahren, welchen Einfluss auf die vergärende Kraft des Saftes die Aenderung seiner Reaction ausübt.

Aus den Ergebnissen der Tabelle III ersehen wir, dass Salzsäure und Essigsäure die fermentirende Wirkung des Saftes sogar dann verkleinern, wenn sie in sehr kleinen Mengen, wie 0,05 %, zugesetzt sind und auch sogar dann, wenn sie keinen Niederschlag im Safte erzeugen.

In der Tabelle IV. sind Resultate der mit NaOH angestellten Versuche dargelegt.

Tabelle III.

Nr. des Versuches		Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ d. 60prc. Rohrzuckerlösung	HCl %	Annähernde Anzahl d. Cm.³ d. entw. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf Intensität der Gärung	Bemerkungen über das Aussehen der gärenden Flüssigkeiten
Reihe I.	1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	3	1	normal
	2	3,5		3,5	0,05	2,8	2	„
	3	3,5		3,5	0,35	0	3	volum. Nied.
	4	3,5		3,5	0,70	0	3	„ „
Reihe II.	5	3,5		3,5	0,00	3,5	1	normal
	6	3,5		3,5	0,05	3	2	„
	7	3,5		3,5	1,40	0	3	volum. Nied.
					CH_3COOH %			
Reihe III.	8	7		3,5	0,00	10	1	normal
	9	7		3,5	0,06	8	2	„
	10	7		3,5	0,12	4,5	3	kl. Nied.
	11	7		3,5	0,25	2,5	4	vol. Nied.
	12	7		3,5	0,50	0	5	vl. dicht. Nied.
	13	7		3,5	1,00	0	5	sehr voluminöser dichter Niederschlag
	14	7		3,5	2,00	0	5	
	15	7		3,5	3,00	0	5	
	16	7		3,5	4,00	0	5	
	17	7		3,5	5,00	0	5	

Tabelle IV.

Nr. des Versuches		Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ d. 60prc. Rohrzuckerlösung	NaOH %	Annähernde Anzahl d. Cm.³ d. entw. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf Intensität der Gärung	Bemerkungen über das Aussehen der gärenden Flüssigkeit
Reihe I.	1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	4	2	normal
	2	3,5		3,5	0,12	5,5	1	„
	3	3,5		3,5	0,25	0,5	3	„
	4	3,5		3,5	0,50	0	4	vol. gequ. Nied.
	5	3,5		3,5	1,00	0	4	„ „ „
Reihe II.	6	3,5		3,5	0,00	3,5	4	normal
	7	3,5		3,5	0,03	6	1	„
	8	3,5		3,5	0,05	5	2	„
	9	3,5		3,5	0,10	4,5	3	„
	10	3,5		3,5	0,20	0,75	5	ger. gequ. Nied.
	11	3,5		3,5	0,30	1	6	vol. „ „
Reihe III.	12	3,5		3,5	0,00	3	4	normal
	13	3,5		3,5	0,02	4	1	„
	14	3,5		3,5	0,04	3,5	2	„
	15	3,5		3,5	0,08	3,2	3	„
	16	3,5		3,5	0,20	0	5	ger. gequ. Nied.
	17	3,5		3,5	0,30	0	5	vol. „ „

Wir ersehen daraus, dass sehr kleine Mengen von NaOH die vergärende Kraft des Saftes erhöhen; das Optimum liegt bei 0,02 %—0,03 % NaOH. Diese Wirkung tritt bei grösserer Concentration des Natriumhydrats schwächer hervor, ist aber noch bei 0,1 % NaOH bemerkbar. Die Concentration über 0,1 % wirkt abschwächend auf die vergärende Kraft des Saftes und ca. 0,2 % NaOH verhindert die Fermentation vollständig. Gleichzeitig mit der Einstellung der Gärung tritt Bildung eines gequollenen, gallertartigen Niederschlages ein. Dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus Phosphaten, er enthält aber auch organische Substanzen.

Aus den angeführten Angaben ist ersichtlich, dass Säuren schädlicher auf die Gärung wirken als Alkalien.

Ich muss hier erwähnen, dass auch Buchner schon die Vermuthung vom günstigen Einflusse der Alkalien ausgesprochen hatte, aber er hat es experimentell nicht bewiesen und nicht vorausgesehen, dass etwas grössere Alkalimengen ganz entgegengesetzt wirken.[1])

Interessant ist auch die Thatsache, dass E. Duclaux die alkoholische Gärung des Zuckers ohne Luftzutritt, in Sonnenlicht und bei alkalischer Reaction der Gärungsflüssigkeit beobachtete.[2]) Diese Beobachtung spricht direct für meine, bei anderer Gelegenheit geäusserte Anschauung über die der Enzymwirkung[3]) analoge Wirkung der OH-Ionen.

4. Ueber den Einfluss der Phosphate auf die Zymasewirkung.

Eine Prüfung des Einflusses verschiedener Salze auf die Zymase hat ergeben, dass Phosphate eine bedeutende Steigerung der vergärenden Wirkung des Saftes bewirken und dieselbe am deutlichsten dann äussern, wenn sie gleichzeitig mit den schädlich wirkenden Mengen von Säuren oder Alkalien angewendet werden.

---

[1]) Ber. 30, 2678.
[2]) Ann. Pasteur, 10, 168.
[3]) Ueber die lösliche Stärke, Ber. 30, 2108.

Tabelle V.

Nr. des Versuches	Anzahl d. Cm³ des Saftes	Anzahl d. Cm³ des Wassers	Anzahl d. Cm³ d. 60proc. Rohrzuckerlösung	Alkal. zweibas. Phosphate %	Annähernde Anzahl d. Cm³ d. entw. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf Intensität der Gärung	Bemerkungen über das Aussehen der gärenden Flüssigkeiten
Reihe I. 1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	2	4	In allen Proben amphotere Reaction mehr oder weniger alkalisch
2	3,5		3,5	0,17	4,2	3	
3	3,5		3,5	0,34	4	3	
4	3,5		3,5	0,67	6	2	
5	3,5		3,5	1,25	7,5	1	
6	3,5		3,5	2,50	0	5	
				Einb. Phosph.			
7	3,5		3,5	0,17	1,8	4	
8	3,5		3,5	0,34	2	4	
9	3,5		3,5	0,67	4	3	
10	3,5		3,5	1,25	4	3	
11	3,5		3,5	2,50	2	4	
				Zweib. Phos.			
Reihe II. 12	3,5		3,5	0,00	4	4	normal
13	3,5		3,5	0,16	4,2	4	„
14	3,5		3,5	0,31	5	3	„
15	3,5		3,5	0,63	5,5	2	„
16	3,5		3,5	1,25	6	1	„
17	3,5		3,5	2,50	0,5	5	„
18	3,5		3,5	5,00	0	6	kl. Nied.
				Einb. Phosph.			
19	3,5		3,5	0,16	4	4	normal
20	3,5		3,5	0,31	5,3	3	„
21	3,5		3,5	0,63	5	3	„
22	3,5		3,5	1,25	3,8	4	„
23	3,5		3,5	2,50	0,5	5	kl. Nied.
24	3,5		3,5	5,00	0	6	vol. Nied.

In der Tabelle V sind die Ergebnisse zweier Versuchsreihen dargelegt, aus welchen die Wirkung der ein- und zweibasischen, sauer und alkalisch wirkenden Phosphate ersichtlich ist. Aus Reihe II und III der Tabelle VI ersieht man dagegen die Wirkung gemischter Phosphate, d. h. einer Mischung gleicher Theile der ein- und zweibasischen Phosphate. Das Optimum der Wirkung von zweibasischen Phosphaten (Na_2HPO_4) liegt beim Gehalte von ca. 1,25 % dieser Salze, das Optimum der Wirkung von einbasischen Phosphaten (NaH_2PO_4) dagegen beim Gehalte von ca. 1 % dieser Salze. Der Saft vergärte

noch ziemlich stark in den meisten Fällen, wenn der Gehalt dieser Salze ca. 2,5 % betrug. Es lässt sich dabei bemerken, dass die alkalischen (zweibasischen) Phosphate günstiger auf die Gärung einwirken als die sauren (einbasischen) Phosphate. Während bei Zusatz von Neutralsalzen das Volum der bei dem Optimum entwickelten CO_2 nur wenig grösser ist als das in der Controllprobe entstehende, so steigt diese Menge bei Anwendung der Phosphate bis zur drei- bis vierfachen. Eine so starke Wirkung muss als specifisch betrachtet werden. Diese Verhältnisse änderten sich etwas, als ich gemischte Phosphate anwandte. Das Optimum lag in diesem Falle bei einem Gehalte von mehr als 2 % an Phosphaten. Beim Gehalte von 4 % an gemischten Phosphaten bildete sich ein Niederschlag und der Saft vergärte Zucker nicht. Es tritt deutlich hervor, dass, wenn die zugesetzten Phosphate einen Einfluss auf die Gärung ausüben, so müssen auch die im frischen Safte anwesenden Phosphate eine gewisse Rolle spielen. Diese Rolle der Phosphate äussert sich am schärfsten dann, wenn ihre Wirkung gleichzeitig mit der von Alkalien und Säuren auf die Gärung auftritt.

Tabelle VI.

Nr. des Versuches		Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ d. 60prc. Rohrzuckerlösung	Zweibasische Phosphate %	Annähernde Anzahl d. Cm.³ der entw. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf die Intensität der Gärung	Bemerkungen über das Aussehen der gärenden Flüssigkeit
Reihe I.	1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser bis auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	1,8	4	normal
	2	3,5		3,5	0,16	2	4	„
	3	3,5		3,5	0,32	4,8	3	„
	4	3,5		3,5	0,67	6,5	2	„
	5	3,5		3,5	1,25	8	1	„
	6	3,5		3,5	2,50	1,8	4	kl. flock. Nied.
	7	3,5		3,5	5,00	0	5	gr. flock. Nied.
					gemischte Phosphate			
Reihe II.	8	3,5		3,5	0,00	3,5	4	—
	9	3,5		3,5	0,50	5	3	—
	10	3,5		3,5	1,05	7,2	2	—
	11	3,5		3,5	2,10	viel	1	—
Reihe III.	12	3,5		3,5	0,00	7	3	—
	13	3,5		3,5	0,50	8	2	—
	14	3,5		3,5	2,10	10,5	1	—
	15	3,5		3,5	4,20	0	4	—

Tabelle VII.

Nr. des Versuches		Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ d. 60prc. Rohrzuckerlösung	Gemischte Phosphate %	NaOH %	Annähernde Anzahl d. Cm.³ d. entw. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf die Intensität der Gärung [1]	Bemerk. üb. d. Aussehen der gärenden Flüssigkeit
Reihe I.	1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	0,00	3,5	9	normal
	2	3,5		3,5	0,50	0,00	5	8	„
	3	3,5		3,5	1,05	0,00	7,2	7	„
	4	3,5		3,5	2,10	0,00	viel	3	„
	5	3,5		3,5	0,50	1,00	0	10	vol. Niederschlag
	6	3,5		3,5	1,05	0,50	11	4	normal
	7	3,5		3,5	2,10	0,50	viel	2	„
	8	3,5		3,5	0,50	0,25	8	6	„
	9	3,5		3,5	1,05	0,25	9,5	5	„
	10	3,5		3,5	2,10	0,25	viel	1	„
Reihe II.	11	7		3,5	0,00	0,00	7,5	6	„
	12	7		3,5	0,52	0,25	10	3	„
	13	7		3,5	0,52	0,50	viel	1	„
	14	7		3,5	1,05	0,13	8	5	„
	15	7		3,5	1,05	0,25	9	4	„
	16	7		3,5	1,05	0,50	viel	2	„
Reihe III.	17	3,5		3,5	0,00	0,00	7	5	„
	18	3,5		3,5	0,50	0,00	8	4	„
	19	3,5		3,5	2,10	0,00	10,5	3	„
	20	3,5		3,5	2,10	0,50	viel	2	„
	21	3,5		3,5	2,10	0,25	viel	1	„
	22	3,5		3,5	4,20	0,00	0	6	Niederschl.

[1]). In der Tabelle VII, Reihe I, Nr. 1—10 haben sich die Proben nach dem Verlaufe von einer $^1/_2$ Stunde, ihrer vergärenden Kraft nach, anders geordnet, als nach dem Verlaufe von 6 Stunden. Nach einer $^1/_2$ Stunde war die Ordnung wie folgt: 9, 8, 1, 3, 2, mit der am stärksten vergärenden angefangen. Die mit anderen Zahlen bezeichneten Gärungsgläschen kamen nicht zur Vergleichung. Es ist daraus ersichtlich, dass gewisse Proben, welche anfänglich am stärksten vergären, nach dem Verlaufe von längerer Zeit die am schwächsten vergärenden geworden waren. Dies zeigt, dass die Gärung nicht gleichmässig in einer Probe verläuft und nicht parallel in allen Proben derselben Reihe, sie vollzieht sich vielmehr in einer gewissen Probe rasch, nachher langsam, in einer anderen dagegen umgekehrt. Es scheint, dass der Verlauf der Gärung sich auf die Weise gestaltet, dass die in einer Probe zuerst schwach

Aus den in den Tabellen III und IV dargelegten Ergebnissen scheint zu folgen, dass der Zusatz von immer grösseren Mengen Alkali oder Säure so lange die Gärung nicht vollständig aufhebt, bis der Niederschlag nicht erscheint, weil gleichzeitig mit dem Erscheinen eines solchen die vergärende Kraft beinahe oder vollständig aufgehoben wird. Der durch Alkali entstehende Niederschlag besteht hauptsächlich aus Phosphaten, der durch Säuren entstehende besteht aus Proteïnstoffen. Es entstand die Vermuthung, dass der Mangel an Niederschlägen und gleichzeitig die Abwesenheit der schädlichen Wirkung bei dem Zusatze von sehr kleinen Mengen der Säuren und Alkalien den im Safte befindlichen schützenden, neutralisirenden Agentien zu verdanken ist. Es können ein- und zweibasische Phosphate sein, die thatsächlich im Safte vorhanden sind. Ich habe, zur Aufklärung dieser Wirkung, einige Reihen von Versuchen angestellt. Die mit den Phosphaten und mit der Natronlauge angestellten Proben erweisen, dass die schädliche Wirkung der Natronlauge von den Phosphaten bedeutend geschwächt wird (Tab. VII), so dass 0,5 % NaOH in Anwesenheit von Phosphaten sogar die Gärung steigert. Erst 1 % NaOH hebt in diesem Falle die Gärung auf. Die Beziehungen zwischen der Wirkung von Säuren und Phosphaten sind aus der Tabelle VIII ersichtlich. Während 0,3 % HCl für sich im Safte einen voluminösen Niederschlag bilden und die Fermentation vollständig aufheben, bildet dieselbe Säuremenge keinen Niederschlag in Anwesenheit von Phosphaten und die Fermentation wird stärker als in der Controllprobe.

Es ist wahrscheinlich, dass die im Safte befindliche ziemlich grosse Menge von Phosphaten die Zymasewirkung erhöht und dass die Entfernung derselben oder Verminderung ihres Gehaltes auf die Gärung negativ einwirken müsste.

---

entstehende Gärung allmählich intensiver wird, um später wieder bis zu 0 zu sinken. Je nach den Bedingungen fällt das Maximum näher an den Anfang oder gegen den Schluss der Reaction. Man muss bei Beurtheilung ähnlicher Untersuchungen solche Erscheinungen ins Auge fassen.

Tabelle VIII.

Nr. des Versuches	Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ d. 60prc. Rohrzuckerlösung	Gemischte Phosphate %	HCl %	Annähernde Anzahl d. Cm.³ d. entw. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf die Intensität der Gärung	Bemerkungen über das Aussehen der gärenden Flüssigkeit
1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	0,00	6,5	4	normal
2	3,5		3,5	0,00	0,05	6	5	„
3	3,5		3,5	0,00	0,30	0	6	vol. Nied.
4	3,5		3,5	2,10	0,00	viel	1	normal
5	3,5		3,5	2,10	0,05	11	2	„
6	3,5		3,5	2,10	0,30	7	3	„

Die schützende Wirkung der Phosphorsäure. — Es folgt aus den angeführten Versuchen, dass die im Safte befindlichen amphoterisch reagirenden Phosphate die zerstörende Wirkung der kleinen Mengen zugefügter Säuren oder Alkalien verhüten. Diese schützende Wirkung besteht in der Neutralisation durch die Phosphate der zugesetzten Säuren oder Alkalien. Auf diese Weise dienen die im Hefesafte, demnach auch in der Hefe enthaltenen Phosphate zum Schutze dieses wichtigen Lebensprocesses, der intramolekularen Athmung, vor der Wirkung der Säuren und Basen, welche sich in der Zelle bilden, oder dieselbe von aussen angreifen können. Phosphate, als leicht reagirende Körper, verbinden sich leichter mit den in der Zelle auftretenden Basen oder Säuren als Enzyme, als die im Safte gelösten Proteïnstoffe, als Bestandtheile des Protoplasmas. Man kann folglich ihre Rolle in der Hefezelle so auffassen, dass sie unter Anderem zum Schutze der Bestandtheile der Zelle und ihrer Lebensfunctionen gegen die Beschädigung durch die eventuelle Wirkung der Säuren und Basen dienen.

Ich habe in vielen thierischen und pflanzlichen Säften amphoterische Phosphate gefunden und mit Hülfe von HCl, CH_3COOH und NaOH constatirt, dass Phosphate auch in diesen Säften ihre schützende Rolle spielen. Ueberschuss von NaOH erzeugt in der Regel Niederschläge, die aus den Phosphaten und ihren organischen Verbindungen bestehen, Ueberschuss von Säure fällt Proteïnstoffe.

Wenn wir ins Auge fassen, dass Phosphate überall in der lebenden Materie verbreitet sind, dass ein jedes Flöckchen Protoplasma Phosphate enthält, dass sie fast immer amphoterische Reaction zeigen, so müssen wir beistimmen, dass eine von den Functionen, welche Phosphate in der lebenden Natur erfüllen, der Schutz der lebenden Materie und der Lebensprocesse gegenüber der zerstörenden Wirkung durch die eventuell auftretenden Säuren oder Basen ist. In Anbetracht der Labilität des chemischen Gleichgewichts in der Zelle, da die Richtung, in welcher die chemischen Processe der Zelle verlaufen, sich beständig ändert, kann die Reaction nicht constant bleiben, sondern müsste beständig schwanken. Was wäre dann die directe Folge davon? Nichts anderes als eine Verwirrung im Haushalte der Zelle. Die Phosphate sind regulirende Agentien, die diese Verwirrung verhüten, sie nehmen die Angriffe der Säuren und Basen auf sich und garantiren so den normalen Lebenslauf in der Zelle.

5. Einfluss der Verdünnung auf die Zymasewirkung.

Die Verdünnung des Saftes bewirkt eine unerwartet grosse Schwächung seiner vergärenden Wirkung. Wie Buchner zu einem entgegengesetzten Resultate gelangte, kann ich mir nicht erklären. Die Wirkung der Zymase verkleinert sich sehr rasch mit der Verdünnung des Saftes, und schliesslich, im Falle der zehnfachen Verdünnung, erlischt sie vollständig, wie man aus Tab. IX ersieht. In der letzten Zeit sind diese meine Befunde durch Versuche von Macfadyen, Morris und Rowland prachtvoll bestätigt worden.[1]) Man könnte glauben, dass diese rasche Schwächung der fermentirenden Wirkung nicht in Folge von Verdünnung der Zymase zu Stande kommt, sondern dass hier die Verdünnung der im Safte befindlichen Phosphate im Spiele ist. Aber eine Reihe von Versuchen, zu welchen anstatt Wasser eine Phosphatlösung angewendet wurde, d. h. eine Versuchsreihe, in welcher der Procentgehalt an Phosphaten überall gleich war, hat ergeben, dass trotzdem die vergärende Wirkung rasch abnimmt und bald vollständig verschwindet,

[1]) A. a. O.

obgleich auch bei diesen Versuchen der günstige Einfluss der Phosphate constatirt werden konnte.

In den Versuchen von Buchner, Macfadyen und mir lag ein Fehler, dessen Nichtbeachtung eine gewisse Bedeutung haben könnte. Es handelt sich nämlich darum, dass je mehr verdünnt der Saft ist, um so mehr CO_2 sich in demselben löst, es konnte demnach CO_2 in den sehr verdünnten Proben nur deshalb nicht ausgeschieden werden, weil sie sich vollständig in der Flüssigkeit löste, ohne dieselbe zu sättigen. Man müsste die Versuche auf die Weise wiederholen, dass die Menge von Zucker vor und nach der Gärung bestimmt wäre. Da aber alle Proben mit den gleichen Zuckermengen versetzt worden sind (Tabelle IX, s. S. 18), müsste sich zum Schlusse überall die gleiche Menge CO_2 entwickeln, was nach der Abnahme von gelöster CO_2 sogar in der Probe 9 noch immer einige Cm.^{3} CO_2 gebildet hätte. Dies war aber nicht der Fall, folglich sind die hier gezogenen Schlüsse richtig.

6. Ueber den Einfluss des Formalins und des Hydroxylamins auf die Zymase.

Um den chemischen Charakter der Zymase zu erforschen, habe ich die Einwirkung von solchen chemischen Agentien auf sie untersucht, welche auf Enzyme einwirken. Buchner hat die Wirkung von antiseptischen Mitteln, von HCN und von Natriumazoimid untersucht. Es erschien interessant zu untersuchen, wie das Formalin und das Hydroxylamin sich in diesem Falle verhalten, da diese Reagentien nach Loew auf Enzyme einwirken.[1])

Aus Tabelle X ist ersichtlich, dass sogar 0,05% Formalin schädlich auf die Zymase einwirken. Es ist interessant, dass Macfadyen, Morris und Rowland, welche nachher den Einfluss von verschiedenen antiseptischen Mitteln auf die Zymase untersuchten, ermittelten, dass 0,0005% Formalin auf die Gärung günstig einwirken.[2]) Dieser Befund steht nicht mit dem meinigen im Widerspruche, weil, wie es aus Tabelle X

[1]) Die chemische Energie der lebenden Zellen. München 1899, S. 149.

[2]) A. a. O.

Tabelle IX.

Nr. des Versuches		Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ d. 60prc. Rohrzuckerlösung	Annähernde Anzahl d. Cm.³ d. entw. CO_2 [1])	Nr. d. Probe in Bezug auf die Intensität der Gärung	Vergleichszahlen des Gehalts der Lösung an Saft [2])	Vergleichszahlen des Volumen entwick. CO_2 [3])
Reihe I.	1	10,50	0,00	3,5	11	1	1	1
	2	7,00	3,50	3,5	5,2	2	0,67	0,5
	3	3,50	7,00	3,5	0,5	3	0,33	0,1
	4	1,75	8,75	3,5	sehr wenig	4	0,17	sehr wenig
	5	0,87	9,62	3,5	0	5	0,85	0
	6	0,43	10,05	3,5	0	5	—	—
	7	1,75	8,75	3,5	sehr wen.	4	—	—
	8	0,87	9,62	3,5	0	5	—	—
	9	0,43	10,05	3,5	0	5	—	—
Reihe II.	10	10,50	0,00	3,5	10	1	1	1
	11	7,00	3,50	3,5	5,5	2	0,67	0,5
	12	3,50	7,00	3,5	1,2	3	0,33	0,14
	13	1,75	8,75	3,5	0,2	4	0,17	0,023
Reihe III.	14	10,50	0,00	3,5	8,5	1	1	1
	15	7,00	3,50	3,5	4,0	2	0,67	0,45
	16	3,50	7,00	3,5	1,0	3	0,33	0,11
	17	1,75	8,75	3,5	0,1	4	0,17	0,012

zu sehen ist, schon 0,05% Formalin nicht vollständig die Zymasewirkung aufheben. Dieser Befund stimmt mit der von mir im Laufe dieser Arbeit oft beobachteten Thatsache überein, dass die auf die Gärung schädlich einwirkenden Agentien begünstigend wirken, wenn sie in sehr kleinen Quantitäten angewendet werden.

---

[1]) In der Tabelle sind die Volume CO_2 angegeben, die nach zwei Stunden beobachtet wurden; aber auch nach 12 Stunden fand in den Proben 5, 6, 8 und 9 keine Gasentwicklung statt.

[2]) Die Zahlen dieser Colonne sind auf die Weise berechnet worden, dass der Gehalt von 10,5 Cm.³ des Saftes in 14 Cm.³ des gärenden Gemisches gleich 1 gesetzt und auf dieser Basis der Gehalt des Saftes in anderen Proben zum Vergleich berechnet wurde.

[3]) Die Zahlen dieser Colonne sind auf die Weise berechnet worden, dass das in der Probe 1 entwickelte Volum CO_2 gleich 1 gesetzt und auf dieser Basis das Volum CO_2 in anderen Proben berechnet wurde.

Zu den Versuchen mit Hydroxylamin wurde sein Chlorhydrat angewendet. Aus Tabelle XI ist ersichtlich, dass ziemlich grosse Mengen des Hydroxylamins nur wenig ungünstig einwirken. Es entsteht dabei ein Niederschlag, welcher wahrscheinlich durch die abgespaltene Salzsäure gefällt wird.

Tabelle X.

Nr. der Probe	Anzahl der Cm.³ des Saftes	Anzahl der Cm.³ des Wassers	Anzahl der Cm.³ der 60proc. Rohrzuckerlösung	Formalin %	Annähernde Quantität der entwickelten CO_2 in Cm.³
1	7	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	9,8
2	7		3,5	0,05	0,8
3	7		3,5	0,25	0,1
4	7		3,5	0,66	0,0

Tabelle XI.

Nr. der Probe	Anzahl der Cm.³ des Saftes	Anzahl der Cm.³ des Wassers	Anzahl der Cm.³ der 60proc. Rohrzuckerlösung	Salzsaures Hydroxylamin %	Annähernde Quantität der entwickelten CO_2 in Cm.³
1	7	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	9
2	7		3,5	0,325	8,5
3	7		3,5	0,65	6
4	7		3,5	1,30	0
	Lebende Hefe Grm.				
5	0,2		3,5	0,00	11
6	0,2		3,5	0,07	10
7	0,2		3,5	0,35	6,5
8	0,2		3,5	0,70	0,1

7. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Zymase.

Zuerst wurde das Natronsalz der salpetrigen Säure angewendet. Die Gasentwicklung war in allen Proben sehr stark. Das Gas bestand hauptsächlich aus reinem N, welcher durch die Reduction des $NaNO_2$ entsteht. Es folgt daraus, dass der Hefesaft denitrificirend wirkt. Wir konnten diese Erscheinung leicht voraussehen, weil im Saft stark reducirende Substanzen anwesend sind, und zur Zerlegung der Nitrite sind

auch Ammonsalze genügend. Ich bin darauf auf die Weise gekommen, dass ich erfahren wollte, ob der mit Ammonsulfat ausgesalzene Saft denitrificirend wirken wird. Auch nach dem Zusammenbringen von Lösungen des $(NH_4)_2SO_4$ und des $NaNO_2$ entwickelte sich N. Ich habe diese Erscheinung unabhängig von Marpmann beobachtet, welcher schon früher bewiesen hatte, dass die Ammonsalze, primäre Amine und Amide mit den Nitriten oder mit der salpetrigen Säure freien N entwickeln.[1])

Der Hefesaft enthält aber ausser den reducirenden Substanzen auch noch Amidosäuren und kleine Mengen von den Ammonsalzen. Diese Substanzen wirken bei der Zerlegung der Nitrite mit.

Auf Grund dieser Versuche erscheint die denitrificirende Wirkung des Hefesaftes als ein rein chemischer Process, Lebenskräfte tragen hier nicht bei. Zum überzeugenden Beweise, dass hier keine Lebenskräfte wirken, dient die Thatsache, dass der gekochte und von den coagulirten Eiweissstoffen abfiltrirte Saft gleichfalls denitrificirend wirkt. Es entsteht daraus die Vermuthung, dass auch die im Boden lebenden Bacterien die Nitrite nicht durch die Wirkung der Lebenskräfte spalten, sondern mittelst rein chemischer Agentien. In Folge dessen kann man für sehr wahrscheinlich ansehen, dass die Reduction der Nitrite zu Stickstoff, welche im Boden stattfindet, ein chemischer Process ist und nur als eine indirecte Lebensäusserung betrachtet werden darf. Nitrate werden vom Hefesafte nicht reducirt. — Die Zukunft wird zeigen, ob die Bildung von Stickstoff aus Ammoniak, wie auch die Denitrification der Nitrate nicht auch rein chemische Erscheinungen sind.

Die Nitrite wirken nicht nur auf die im Hefesafte befindliche Zymase, sondern auch auf die lebenden Hefezellen schädlich ein, wie aus Tabelle XII zu ersehen ist.

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass 0,25% $NaNO_2$ fast vollständig die Fermentation aufheben, das dabei entwickelte Gas ist fast reiner N. In der Probe 7 der Reihe I entwickelt sich reiner N, es kommt hier demnach keine Fermentation,

---

[1]) Bakt. Centralbl. II. Abth. 1899, S. 67.

Tabelle XII.

Nr. des Versuches		Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ der 60 procent. Rohrzuckerlös.	$NaNO_2$ %	Annähernde Anzahl der Cm.³ der entwickelten	
						CO_2	N
Reihe I.	1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser bis auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,0000	8,5	0,01
	2	3,5		3,5	0,0125	8,5	0,1
	3	3,5		3,5	0,0250	8	0,4
	4	3,5		3,5	0,0500	6,5	0,5
	5	3,5		3,5	0,1250	2,5	1,0
	6	3,5		3,5	0,2500	0,1	3,4
	7	3,5		3,5	0,5000	0	4,0
	8	3,5		3,5	1,2500	0	6,0
	9	3,5		3,5	2,5000	0	9,0
		Lebende Hefezellen Grm.					
Reihe II.	1	0,2	10	3,5	0,000	6	0
	2	0,2	10	3,5	0,007	7,2	0,01
	3	0,2	10	3,5	0,007	7	0,01
	4	0,2	10	3,5	0,007	7	0,01
	5	0,2	10	3,5	0,014	5	0,1
	6	0,2	10	3,3	0,035	0,1	0,4
	7	0,2	10	3,5	0,100	0	1,00

sondern nur ein Denitrificationsprocess zu Stande. Die Hefezellen sind empfindlicher auf die Wirkung des Nitrits als der Hefesaft, weil schon 0,035% $NaNO_2$ die unter der Wirkung der Hefezellen stattfindende Gärung aufheben, das ist ein Zehntel der Menge, welche zur vollständigen Verhinderung der Gärung beim Safte nothwendig ist. Dabei muss jedoch bemerkt werden, dass die Quantität des angewendeten Saftes im Vergleich mit den lebenden Hefezellen sehr gross war.

Es ist interessant, dass sehr kleine Mengen von $NaNO_2$ (0,007%) nicht nur keine Schwächung der Fermentation bewirken, sondern dieselbe sogar anregen. Diese Erscheinung der anregenden Wirkung von Giften auf die lebenden Zellen ist schon seit längerer Zeit bekannt, man hat ihr aber nur wenig Beachtung geschenkt.

Es war auch interessant zu untersuchen, wie die freie HNO_2 auf die Gärung einwirkt; da aber die Gewinnung dieser Säure sehr zeitraubend ist, so wurde statt ihrer eine Mischung

von $NaNO_2$ und HCl angewendet. Das entwickelte Gas wurde nach 10 Stunden gemessen. Wenn wir die erhaltenen Ergebnisse, die in Tabelle XIII zusammengestellt sind, mit denen in den Tabellen II und XII vergleichen, so ergiebt sich, dass ein Gemisch von HCl und $NaNO_2$ stärker wirkt, als dieselbe Menge von HCl oder $NaNO_2$ allein angewendet. Dies tritt am deutlichsten bei der Probe 6 hervor. Wir schliessen daraus, dass HNO_2 eine viel stärkere Wirkung ausübt als HCl oder $NaNO_2$. Bei diesen Untersuchungen wurde aber unberücksichtigt geblieben sein, dass bei dem Zerfalle der Nitrite freies Natriumhydroxyd sich bildet und die Reaction alkalisch wird.

Tabelle XIII.

Nr. des Versuches	Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ der 60procent. Rohrzuckerlös.	HCl %	$NaNO_2$ %	Annähernde Anzahl der Cm.³ der entwickelten	
						CO_2	N
1	3,5	Jede Probe wurde mit Wasser bis auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,000	0,0000	6	0
2	3,5		3,5	0,018	0,0046	4	0,1
3	3,5		3,5	0,018	0,0125	2	0,2
4	3,5		3,5	0,090	0,0625	4,5	0,1
5	3,5		3,5	0,009	0,1250	1,0	1,0
6	3,5		3,5	0,018	0,1250	0,4	0,5
7	3,5		3,5	0,000	0,1250	1,8	1,5

8. Ueber die Wirkung von Alkohol und Glycerin auf Zymase.

Es erschien interessant, bei der Untersuchung des chemischen Charakters der Zymase, die Einwirkung von Fermentationsprodukten auf sie zu prüfen. Es wurden Versuche mit Alkohol und Glycerin vorgenommen. Kleinere Alkoholmengen wirken nicht schädlich auf die vergärende Kraft des Hefesaftes, aber schon 10% Alkohol schwächen die Gärung bedeutend, 15% unterdrücken dieselbe stark, und in der Flüssigkeit entsteht je nach der Concentration des Saftes eine mehr oder weniger starke Trübung. Auf Zusatz von 20% Alkohol entsteht ein voluminöser Niederschlag und die Gärung wird vollständig aufgehoben. Die Proben sind bei Zimmertemperatur angestellt worden, bei 28°—30° bilden sich dagegen grössere Niederschläge, und die Wirkung des Alkohols auf die

Gärung ist stärker. Die Niederschläge bestehen aus Eiweissstoffen. Die schädliche Wirkung des Alkohols scheint in diesem Falle von seiner Fähigkeit abhängig zu sein, Eiweissstoffe zu fällen. (Tabelle XIII).

Tabelle XIV.

Nr. des Versuches	Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Anzahl d. Cm.³ des Wassers	Anzahl d. Cm.³ der 60proc. Rohrzuckerlös.	Glycerin %	Annäh. Anzahl der Cm.³ der entwickl. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf die Intensität der Gärung	Bemerkungen
1	7	Jede Probe wurde mit Wasser auf 14 Cm.³ aufgefüllt	3,5	0,00	10	1	—
2	7		3,5	0,10	10	1	—
3	7		3,5	0,20	10	1	—
4	7		3,5	0,39	10	1	—
5	7		3,5	0,78	10,5	1	—
6	7		3,5	1,56	10	1	—
7	7		3,5	3,12	10	1	—
8	7		3,5	6,25	10	1	—
9	7		3,5	12,50	9,5	1	dickliche Flüssigkeit
10	7		3,5	25,00	8,5	2	sehr dickl. Flüssigkeit
1	3,5		3,5	0,00	6	1	—
2	3,5		3,5	50,00	2	2	Flüssigkeit ist syrupartig

Tabelle XV.

Nr. des Versuches	Anzahl d. Cm.³ des Saftes	Frische Hefe Grm.	Anzahl d. Cm.³ der 60proc. Rohrzuckerlös.	Glycerin %	Annäh. Anzahl der Cm.³ der entwickl. CO_2	Nr. d. Probe in Bezug auf die Intensität der Gärung
1	10	0,2	2	0,00	3,5	2
2	10	0,2	2	0,44	3,2	3
3	10	0,2	2	0,89	3,0	4
4	10	0,2	2	1,78	3,8	1
5	10	0,2	2	3,57	3,0	5
6	10	0,2	2	7,15	1,8	6
7	10	0,2	2	14,29	0,1	7

Ob sehr kleine Mengen von Alkohol auf die Gärung fördernd einwirken, habe ich nicht ermittelt.

Mit dem Glycerin hat schon Buchner entsprechende Versuche gemacht. In Tabelle XIV sind die Ergebnisse meiner diesbezüglichen Untersuchungen zusammengestellt. Die Proben sind im Thermostaten im Laufe von 2 Stunden geblieben. Die schädliche Wirkung des Glycerins auf die Gärung ist nur bei hohem Gehalte desselben bemerkbar. Anders wirkt das Glycerin auf die lebenden Hefezellen, wie es aus Tabelle XV ersichtlich ist.

9. Ueber die chemischen Eigenschaften der Zymase.

Mit dem Namen Zymase bezeichnete Buchner das gärungserregende Agens. Die vergärende Kraft ist ihre charakteristische Eigenschaft. Wir wissen ausserdem, dass sie nicht dialysirt, dass sie nur unvollständig durch Chamberland'sche Kerzen hindurchgeht und dass die optimale Temperatur für ihre Wirkung ca. 30° ist. Sie vergärt aber nur gewisse Zuckerarten, d. h. sie wirkt specifisch, nicht aber wie ein Gruppenreagens. Eine ganze Reihe von Substanzen wirken auf die Zymase ein, indem sie ihre Wirkung schwächen oder befördern. Die vergärende Wirkung der Zymase ist ohne Zweifel ein chemischer Process, demnach sind alle Einwirkungen, welche denselben modificiren, chemische Wirkungen. Wir sind demnach berechtigt zu sagen, dass Säuren, Basen, Phosphate, neutrale Salze, Formalin, Nitrite, salpetrige Säure, Alkohol und sogar Wasser beim Verdünnen des Saftes, chemisch auf die Zymase wirken.

Kann man nun aus diesen Thatsachen irgendwie auf die chemische Natur der Zymase schliessen? Sie muss ein colloidaler Körper sein, welcher im Safte in einem sehr stark gequollenen Zustande, d. h. in einer Pseudolösung sich befindet, ähnlich wie z. B. einige Pflanzenschleime. So filtrirt Malvenschleim theilweise durch Papier und ein kleiner Theil seiner verdünnten Lösung geht sogar durch die Chamberland'sche Kerze. Die Eigenschaften der Zymase sprechen nicht gegen die Annahme, dass sie eine solche Consistenz haben könnte. Die Thatsache, dass Zymase bei 40° gerinnt, spricht für ihre Proteïnnatur. Es ist aber auch nicht vollständig ausgeschlossen, dass sie mit den morphotischen Elementen verbunden ist.

Interessant ist die Erregbarkeit der Zymase bei der Einwirkung chemischer Agentien.

10. Stellung der Zymase in der Classification der Fermente.

Wir unterscheiden in der grossen Gruppe der katalytisch wirkenden Körper drei Untergruppen, Klassen. Die erste besteht aus den einfach gebauten Körpern, welche, den Gruppenreagentien gleich, auf ganze Gruppen von Substraten gleich einwirken, so z. B. wirken Säuren, gewisse Metalle u. dgl. Enzyme wirken mehr specifisch, sie bilden eine zweite Classe. Kann man auch die Zymase den Enzymen anreihen? Sie unterscheidet sich von ihnen durch die sehr niedrige Temperatur, bei welcher sie vernichtet wird; bei derselben haben die Enzyme meistentheils das Optimum ihrer Wirkung. Sie ist auch viel empfindlicher gegen die Wirkung der chemischen Reagentien als die Enzyme es sind: ich erwähne hier nur die Wirkung der Neutralsalze und die der Verdünnung. Die Energiemenge, welche sich im Laufe der alkoholischen Gärung bildet, ist viel grösser als diejenige bei den Enzymwirkungen. Man konnte auch die Thatsache voraussehen, dass Zymase in den Hefezellen wirken muss, ohne nach Aussen zu diffundiren, weil es doch für den Haushalt der Zelle sehr unökonomisch wäre, wenn eine so hohe Energieproduktion irgendwo draussen vorkäme; denn wo wäre dann die Hauptquelle der Energie, welche für das Leben der Hefezelle nöthig ist? Ungeachtet dessen, dass es noch nicht streng bewiesen ist, dass Zymase mit dem Protoplasma nicht verbunden ist, sprechen schon ihre bekannten Eigenschaften dafür, dass sie von den Enzymen verschieden ist und denselben daher nicht eingereiht werden kann. Sie ist zwar ein Ferment, aber kein Enzym. Sie repräsentirt eine dritte Gruppe der Katalysatoren, welche sehr nahe den morphologischen Bestandtheilen des Protoplasmas stehen.

IV. Ueber das Invertin.

1. Allgemeine Eigenschaften des Invertins.

Das Invertin wirkt auf den Rohrzucker innerhalb und ausserhalb der Hefezelle, wie es meine folgenden Versuche

beweisen. Im vorigen Capitel wurden Versuche angeführt, welche bewiesen haben, dass Zymase aus den Zellen nicht diffundirt. Aus denselben Versuchen folgte, dass im Filtrate durch das Sandsteinfilter das Invertin seine Wirkung äusserte. Es wurde dadurch erkannt, dass das Filtrat, welches vorher eine Drehung von + 25,5° des polarisirten Lichtes zeigte, nach 8-stündigem Digeriren bei 37° eine solche von + 18,1° ergab. Im anderen Falle, als die Fermentation in einer dickeren Zuckerlösung stattfand, zeigte das Filtrat eine Drehung von + 45,5° und nach dem 6-stündigen Digeriren eine solche von + 42,9°. Diese Verminderung der Rechtsdrehung können wir nur der Wirkung des Invertins zuschreiben. Aber diese Verminderung der Drehung ist so klein, dass sie nur durch sehr kleine Invertinmengen bewirkt werden konnte, durch Quantitäten, welche gar nicht der starken stürmischen Gärung des ursprünglichen Gemisches entsprechen. Demnach wird das Invertin aus den Zellen in sehr kleinen Mengen allmählich ausgeschieden. Bei seiner Wirkung ausserhalb der Zellen zerfällt es theilweise in der Lösung, oder aber, was noch wahrscheinlicher ist, ein gewisser Theil des Invertins tritt aus den Zellen heraus, und die Hauptmenge wirkt invertirend auf den Rohrzucker innerhalb der Zelle, ohne durch die Membran zu diffundiren.

Das Invertin dialysirt durch Pergament, wenn auch nur sehr langsam. Diese Thatsache erklärt uns sein Verhalten während der Gärung. Man kann daraus schliessen, dass das Invertin ein kleineres Molekül als die anderen Enzyme besitzt, es ist auch leichter löslich als sie, denn es wird durch Ammonsulfat nicht ausgesalzen und bei seiner Fällung mit Alkohol müssen grössere Mengen des Fällungsmittels angewendet werden.

2. Eine Methode zur Bestimmung der invertirenden Wirkung.

Bei den Bestrebungen, das reine Invertin zu isoliren, benutzte ich eine einfache Methode zur Bestimmung der invertirenden Wirkung des Saftes, wie auch der erhaltenen Niederschläge und Filtrate, um mich während der Untersuchungen orientiren zu können. Sie bestand in Folgendem: Es wurde

eine $4^4/_9$ procent. Rohrzuckerlösung hergestellt. 18 Cm.³ derselben wurden mit 2 Cm.³ Wasser verdünnt. Die so erhaltene Lösung ergiebt im 200 Mm.-Rohr des Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch eine Drehung des polarisirten Lichtes um + 15,3°. Wird diese Lösung aber vollständig invertirt, so zeigt sie eine Drehung von − 4,2°. Dann wurde in den Ostwald'schen Thermostaten eine Reihe von Probirgläschen mit je 18 Cm.³ der $4^4/_9$ procent. Rohrzuckerlösung eingesetzt. Nach der Erwärmung bis 37° wurde entweder 0,4 Cm.³ Saft oder ein dem Verdünnungsgrade genau entsprechendes Volum eines Filtrates oder der Lösung eines Niederschlages zugesetzt. Nachher wurde bis zum Volumen von 20 Cm.³ mit Wasser versetzt, verkorkt und nach gutem Vermischen bei 37° im Laufe von einer Stunde digerirt. Schliesslich wurden diese Proben rasch bis 100° erwärmt oder kurze Zeit gekocht, um die Wirkung des Invertins zu unterbrechen. Nach dem Erkalten bis zur Zimmertemperatur oder bis 17°—20° wurde polarimetrisch untersucht. Zum Ersatz der im Laufe der Digestion oder des Kochens verdampften Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Wasser wieder bis zum Volumen von 20 Cm.³ aufgefüllt und, wenn nöthig, filtrirt. Aus der Grösse des Drehungswinkels konnte man schliessen, ob der geprüfte Saft oder Niederschlag stärker oder schwächer invertirend wirkte.

3. Ueber die Gewinnung des Rohinvertins.

Zuerst habe ich das Invertin aus den käuflichen Präparaten desselben, wie auch aus der zerriebenen Hefe nach derselben Methode wie vorher die Diastase[1]) aus dem Malze zu erhalten gesucht. Die mit Ammonsulfat ausgesalzene und dialysirte Substanz besass stark invertirende Eigenschaften, aber auch das Filtrat invertirte nach dem Aussalzen den Rohrzucker. Ich habe dabei nicht berücksichtigt, dass der Niederschlag klein und das Filtrat voluminös war und dass zur Probe vielleicht $^1/_{10}$ des Niederschlages und ca. $^1/_{10000}$ des Filtrates genommen wurde. Deshalb suchte ich später durch genaue Messungen zu ermitteln, wo sich die Hauptmenge des Invertins befindet. Zu diesem Zwecke wurde eine Saftportion mit Am-

[1]) Z. f. physiol. Ch. 24, 173.

monsulfat partiell ausgefällt, wobei fünf Niederschläge und fünf Filtrate entstanden.

Niederschlag I, erhalten durch Zusatz von $1\,^1/_8$ Vol. gesättigter Ammonsulfatlösung, daraus Filtrat I;

Niederschlag II, erhalten durch Zusatz von $^5/_8$ Vol.[1]) gesättigter Ammonsulfatlösung zu Filtrat I, daraus Filtrat II;

Niederschlag III, erhalten durch Zusatz von $^3/_4$ Vol. gesättigter Ammonsulfatlösung zu Filtrat II, daraus Filtrat III;

Niederschlag IV, erhalten durch Zusatz von $^3/_4$ Vol. gesättigter Ammonsulfatlösung zu Filtrat III, daraus Filtrat IV;

Niederschlag V, erhalten durch Aussalzen des Filtrates IV mit Ammonsulfat, daraus Filtrat V.

Die invertirende Wirkung dieser Niederschläge und Filtrate wurde nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode bestimmt. In der Tabelle XVI sind die Ergebnisse dieser Bestimmungen zusammengestellt.

Tabelle XVI.

	Polarisation in den Versuchen								
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9
	in Graden α =								
Niederschl. I drehte . . .	+14,7	+14,7	+15,2	+15,5	+15,3	—	—	—	—
Niederschl. II drehte . . .	+15,3	+15,5	+15,2	+15,4	+15,0	+15,1	—	+15,5	+15,2
Niederschl. III drehte . . .	+12,8	+10,8	+13,7	+13,3	+13,9	+12,9	+14,8	+14,6	+14,9
Niederschl. IV drehte . . .	+15,0	+14,5	+14,7	+15,2	+14,7	+15,3	—	+14,3	+14,7
Niederschl. V drehte . . .	+15,0	+12,8	+13,2	+14,4	—	+13,7	+12,6	+13,5	+15,0
D. untersuchte Saft drehte	−1,9	−3,3	−1,1	−1,0	—	—	—	—	—
Filtr. I drehte	−1,8	−3,2	—	−0,5	−0,1	—	—	—	—
Filtr. II drehte	−0,9	−2,3	+0,2	+1,0	+1,6	+0,4	—	—	+7,3
Filtr. III „	+1,9	−1,0	+2,6	+2,2	+2,7	+1,4	+3,1	+3,7	+7,1
Filtr. IV „	+0,3	−2,2	+0,4	+1,2	+1,9	+1,1	—	+4,9	+6,9
Filtr. V „	+3,2	+0,5	+3,7	+3,8	+4,3	+2,1	+5,5	+6,9	+8,0

Aus dieser Tabelle folgt unzweideutig, dass alle fünf Niederschläge nur einen kleinen Theil des im Safte vorhan-

[1]) Auf das ursprüngliche Volumen des Saftes berechnet.

denen Invertins enthalten und dass der grösste Theil desselben in dem mit Ammonsulfat gesättigten Filtrate sich befindet. Die früher beobachtete invertirende Wirkung der Niederschläge stammte von den kleinen Mengen des mitgerissenen Invertins, von dem besonders ansehnliche Quantitäten im Niederschlage III vorhanden sind.

Es scheint, als ob das Invertin hier mit dem gefällten Eiweissstoffe verbunden wäre. Die eingehendere Prüfung des Niederschlages (Cap. V Abschn. 1) hat ergeben, dass hierbei der bei der Temperatur von 60°—65° coagulirende Eiweissstoff in Betracht kommt.

Die beschriebenen quantitativen Messungen bieten einen Beweis dafür, dass das Invertin nicht aussalzbar ist, es kann demnach nur den proteose- oder peptonartigen Proteïnstoffen zugehören, weil wir wissen, dass bei der neutralen Reaction in der Kälte nur Peptone und ein Theil der Proteosen nicht ausgefällt werden. Man musste demnach einen neuen Weg zur Isolirung dieses Enzyms suchen. Zu diesem Zwecke wurden einige orientirenden Versuche der partiellen Fällung durch Essigsäure vorgenommen.

Niederschlag I, erhalten durch Zusatz von 0,5 Vol. 1 procent. Essigsäure, daraus Filtrat I;

Niederschlag II, erhalten durch Zusatz von 0,6 Vol. 1 procent. Essigsäure zu Filtrat I[1]), daraus Filtrat II;

Niederschlag III, erhalten durch Zusatz von 1,2 Vol. 1 procent. Essigsäure zu Filtrat II, daraus Filtrat III.

Die invertirende Kraft der Niederschläge ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle XVII.

4 procent. Rohrzuckerlösung nach 1 stünd. Digestion mit	Polarisation im Versuch Nr. 1 $\alpha =$	Polarisation im Versuch Nr. 2 $\alpha =$
dem untersuchten Saft drehte	− 4,7°	− 4,2°
Niederschlag I drehte	+ 11,8°	+ 12,1°
„ II „	+ 14,5°	+ 14,8°
Filtrat III „	− 3,5°	− 3,9°

[1]) Auf das ursprüngliche Volumen des Saftes berechnet.

Die Hauptmenge des Invertins befand sich auch in diesem Falle im letzten Filtrate. Um dieselbe heraus zu bekommen, wurde zur partiellen Fällung des Filtrates III mit Alkohol geschritten.

Niederschlag I, erhalten durch Zusatz von einem gleichen Volum Alkohol, daraus Filtrat I;

Niederschlag II, erhalten durch Zusatz von $^1/_2$ Vol.[1]) Alkohol zu Filtrat I, daraus Filtrat II;

Niederschlag III, erhalten durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. Alkohol zu Filtrat II, daraus Filtrat III;

Niederschlag IV, erhalten durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. Alkohol zu Filtrat III, daraus Filtrat IV.

Die invertirende Wirkung der Niederschläge ist in Tabelle XVIII angegeben. Wir sehen, dass das Invertin sich im I. und II. Niederschlage befindet.

Tabelle XVIII.

	Polarisationswinkel in den Versuchen		In den Niederschlägen gefunden	
	Nr. 1 α =	Nr. 2 α =	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 2
Das Filtrat III der Essigsäurefällung drehte	− 3,9°	− 4,1°	—	—
Niederschlag I drehte	− 2,1°	− 2,6°	Eiweissstoffe, Proteosen, Kohlehydrate Phosphate	Eiweissstoffe, Prot., Kohlehydr., Acidalbumin
Niederschlag II drehte	+ 4,8°	+ 10,1°	Proteosen, Phosphate	Phosphate, Kohlehydr.
Niederschlag III drehte	+ 14,9°	—	Phosphate	Phosphate
Niederschlag IV drehte	+ 14,8°	—	Anorg. Salze, keine Phosph.	—

Niederschlag I der Tabelle XVIII löst sich in Wasser nur theilweise, giebt mit Bleiessig eine weisse Trübung, die aber durch das Filter geht, mit Bleizucker ebenfalls eine

[1]) Auf das ursprüngliche Volumen des Saftes berechnet.

Trübung, die im Ueberschusse des Reagens theilweise gelöst wird, Sublimat giebt eine Trübung, die sich in Kochsalzlösung löst, Ferrocyankalium und Essigsäure geben eine starke Trübung, Tannin giebt eine gelbliche Trübung, die im Ueberschusse des Reagens löslich ist. Brücke'sches Reagens giebt eine gelbliche Trübung, Phosphorwolframsäure einen weissen Niederschlag.

In den zwei letzten Colonnen der Tabelle XVIII ist ein Verzeichniss der erkannten Bestandtheile der Niederschläge angegeben. Man sieht, dass diejenigen Niederschläge, welche am meisten Invertin enthalten, auch von den Proteïnstoffen nicht frei sind.

Da das Invertin von Essigsäure nicht gefällt wurde, so konnte man dieses Reagens ganz weglassen und nur partiell mit Alkohol fällen. Es sind dabei vier Niederschläge und vier Filtrate entstanden.

Niederschlag I, erhalten durch Zusatz von 0,5 Vol. Alkohol, daraus Filtrat I;

Niederschlag II, erhalten durch Zusatz von 0,5 Vol.[1] Alkohol zu Filtrat I, daraus Filtrat II;

Niederschlag III, erhalten durch Zusatz von 0,5 Vol. Alkohol zu Filtrat II, daraus Filtrat III;

Niederschlag IV, erhalten durch Zusatz von 1 Vol. Alkohol zu Filtrat III, daraus Filtrat IV.

Im Niederschlage II sind Eiweissstoffe, Proteosen und viele Phosphate enthalten, im Niederschlage III sind Proteosen, Phosphate, Kohlehydrate enthalten.

Tabelle XIX.

4 procent. Rohrzuckerlösung nach 1 stünd. Digestion mit	Polarisationswinkel $\alpha =$
dem untersuchten Saft drehte	− 3,3°
Niederschlag I . . . „	+14,9°
Filtrat I . . . . . „	− 3,6°
Niederschlag II . . . „	+10,9°
Filtrat II . . . . . „	− 0,3°
Niederschlag III . . „	+ 9,2°
Filtrat III . . . . . „	+15,2°
Niederschlag IV . . . „	+15,1°

[1]) Auf das ursprüngliche Volumen des Saftes berechnet.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Hauptmenge des Invertins sich in den Niederschlägen II und III befindet. Dann wurde das Filtrat I von einer anderen Portion Saft mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; der erhaltene Niederschlag invertirte stark ($\alpha = -3{,}1^0$) und für das Filtrat war $\alpha = +12{,}9^0$. Eine Portion des Saftes wurde auch mit dem gleichen Volumen 2 procent. Essigsäure versetzt, zum Filtrat wurde das gleiche Volumen Alkohol gegeben. Der Niederschlag invertirte stark ($\alpha = -3{,}5^0$), für das Filtrat dagegen war $\alpha = +12{,}6^0$.

Die Niederschläge II und III der Tabelle XIX wirkten nicht sehr stark, weil sie durch die längere Berührung mit Alkohol an Wirksamkeit eingebüsst hatten. Deshalb habe ich bei der Wiederholung dieser Versuche das sorgfältige Auswaschen der Niederschläge ausgelassen und erstrebte vorzugsweise eine rasche Durchführung der Versuche. Diese neuen Versuche ergaben, wie aus Tabelle XX zu sehen ist, dass fast die Gesammtmenge des Invertins in demjenigen Niederschlage sich befindet, welcher nach dem Zusatze eines gleichen Volums Alkohol zum Filtrate vom Versetzen des Saftes mit $^1/_2$ Vol. Alkohol erhalten wurde, oder auch in dem Niederschlage, welcher durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. Alkohol zu dem Filtrate vom Versetzen des Saftes mit gleichem Volumen 2 procent. Essigsäure erzeugt wurde.

Tabelle XX.

Laufende Nr.	4 procent. Rohrzuckerlösung nach 1 Stunde Digestion mit	Polarisationswinkel $\alpha =$
1	Hefesaft dreht	$-3{,}9^0$
2	Filtrat nach dem Versetzen des Saftes mit $^1/_2$ Vol. Alkohol dreht	$-3{,}9^0$
3	Niederschlag von $^1/_2$ Vol. Alkohol dreht . .	$+3{,}5^0$
4	Filtrat vom Niederschlage, welcher im Filtrate des mit $^1/_2$ Vol. Alkohol versetzten Saftes spontan entstanden ist, dreht . .	$-4{,}0^0$
5	Filtrat nach dem Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol zu Nr. 2 dreht	$+6{,}6^0$
6	Filtrat nach dem Zusatze eines gleichen Volumens 2 procent. Essigsäure zum Safte dreht	$-4{,}1^0$

Laufende Nr.	4procent. Rohrzuckerlösung nach 1 Stunde Digestion mit	Polarisationswinkel α =
7	Filtrat nach dem Zusatze von $^1/_2$ Vol. Alkohol zu Nr. 6 dreht	— 3,2°
8	Filtrat nach dem Zusatze eines gleichen Volumen Alkohols zu Nr. 7 dreht	+ 7,2°
9	Der Hefesaft dreht	— 4,1°
10	Nach dem Versetzen von Nr. 9 mit einem gleichen Volumen 2procent. Essigsäure wurde ein Niederschlag erhalten, welcher mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt wurde; das letzte Filtrat dreht . .	— 2,9°
11	Filtrat nach dem Zusatze des gleichen Volumen Alkohol zu Nr. 10 dreht	+14,7°

Bei der Durchsicht der Resultate der partiellen Fällung des Invertins kommt ganz deutlich zum Vorschein, dass die Bildung eines Invertinniederschlages nicht dadurch bewirkt wird, dass das Invertin mit den anderen colloidalen Niederschlägen niedergerissen wird, wie man es gewöhnlich von den Enzymen annimmt. Die durch Zusatz von Essigsäure oder von $^1/_2$ Vol. Alkohol gefällten Niederschläge sind colloïdaler Natur, wie auch die bei partieller Aussalzung erhaltenen, sie enthalten aber nur sehr kleine Mengen von Invertin in sich eingeschlossen. Das Invertin fällt im zweiten durch Alkohol hervorgerufenen Niederschlage, weil es bei der erzeugten Concentration von Alkohol unlöslich ist.

Das auf diesem Wege erhaltene Rohinvertin ist sehr verunreinigt.

In der letzten Zeit hat E. Salkowski einige meiner hier beschriebenen Versuche wiederholt und dieselben im allgemeinen bestätigt.[1])

4. Ueber das das Invertin begleitende Kohlehydrat.

Viele Forscher haben sich mit der Reindarstellung von Invertin beschäftigt, aber die elementare Zusammensetzung der von ihnen erhaltenen Präparate war sehr verschieden.

[1]) Z. f. physiol. Ch. 31, 320.

Für das Invertin hat Barth einen Stickstoffgehalt von 6 %, Donath von 9,30 %, Adolf Mayer von 4,30 % angegeben[1]), was entschieden dagegen sprechen sollte, dass Invertin ein Proteïnstoff sein könnte. Ich habe zur Lösung dieser Frage zuerst ein Invertinpräparat von Merck, welches aus Presshefe dargestellt war, zur Untersuchung angewendet und konnte mich nach dem Fällen der Proteïnstoffe mit dem Brücke'schen Reagens überzeugen, dass dieses Präparat beträchtliche Mengen von einem Kohlehydrat enthält, welches Fehling'sche Lösung nur nach dem Aufkochen mit Salzsäure reducirt, durch Bleiacetat gefällt, durch Ammoniumsulfat ausgesalzen wird, keine Jodreaction giebt, mit Salzsäure und Phloroglucin nur eine Braunfärbung erzeugt und die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts dreht; nach der Inversion bleibt aber eine ganz geringe Rechtsdrehung bestehen. Dieses Kohlehydrat dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nicht, es dialysirt schwer, aber doch noch leichter als die Proteïnstoffe.

Dasselbe Kohlehydrat wurde von mir in verschiedenen Präparaten von Rohinvertin gefunden.

Das Vorhandensein eines Kohlehydrates in den wenig gereinigten Invertinpräparaten erklärt uns, warum Barth, Donath, Mayer u. A. bei den Elementaranalysen ihrer Präparate so niedrige Zahlen für den Stickstoff gefunden haben, und warum sie das Invertin als verschieden von den Proteïnkörpern angesehen haben. Ein grosser und oft der grösste Theil ihrer Invertinpräparate bestand aus diesem Kohlehydrate.

Hüfner und andere Forscher waren der Meinung, dass Fermente und unter ihnen Invertin aus den Eiweissstoffen durch Oxydationsprocesse entstehen, und dass sie als Oxydationsprodukte viel mehr Sauerstoff und weniger Stickstoff, als ihre Muttersubstanzen enthalten müssten. Jetzt sehen wir, dass diese Erklärung, welche auch sonst keine Stützen besitzt, entbehrlich ist.[2]) Dieses Kohlehydrat findet sich natürlich auch im Hefesafte. Man kann auf folgende Weise einen an diesem Bestandtheile reichen Niederschlag erhalten. Das Filtrat von

[1]) E. Bourquelot, Les ferments solubles 1896, Paris.

[2]) A. Wróblewski, Ueber die chemische Beschaffenheit der amylolytischen Fermente. Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau April 1898; Ber. 31, 1130.

den im Safte coagulirten Eiweissstoffen wird mit 2 Vol. Alkohol gefällt; dann ist fast die ganze Kohlehydratmenge im Niederschlage vorhanden, daneben finden sich aber reichlich Proteosen und Phosphate.

Dieses Kohlehydrat war zuerst, wie ich mich später überzeugte, von E. Salkowski in der Hefe entdeckt und mit dem Namen „Hefegummi" belegt worden. In einer neuen Publication[1]) beansprucht Salkowski seine Priorität auf die Entdeckung dieses Kohlehydrates, was ich ihm sehr gern zuerkenne. Für mich aber muss ich dagegen die Entdeckung des Vorkommens von Hefegummi in allen bisher erhaltenen Präparaten von Invertin beanspruchen.

Es scheint mir merkwürdig zu sein, dass Osborne, welcher nach der Veröffentlichung meiner ersten Publicationen über das Invertin im Hüfner'schen Laboratorium sich mit Invertindarstellung beschäftigte[2]), behauptet, dass die von ihm erhaltenen Invertinpräparate ein Kohlehydrat enthalten, welches einen Bestandtheil des Invertins selbst bildet. Die Isolirung des Hefegummis mit einem so wenig angreifbaren Mittel, wie es das Brücke'sche Reagens ist, spricht doch dafür, dass das Hefegummi kein Bestandtheil des Invertins ist. Ich werde hier nicht näher auf die Kritik dieser Arbeit eingehen und will nur an dieser Stelle folgende Worte von Salkowski anführen[3]): „Osborne wirft die Frage auf, ob seinem Invertin nicht vielleicht ein Kohlehydrat beigemischt sein könnte, erledigt sie aber durch die Gegenfrage, warum denn die von ihm dargestellte Substanz durchaus ein Gemenge sein müsse, und nicht vielmehr selbst das gesuchte Ferment, und als solches gleichzeitig stickstoffhaltig und kohlehydrathaltig sein könne. Er erinnert dabei an das Chitin und Hyalin, deren procentische Zusammensetzung er vergleichend mit der seines Invertins zusammenstellt und sieht eine Stütze für seine Anschauung in dem Verhalten seiner Substanz beim Erhitzen mit Säuren. Seine Entscheidung in der Frage ist um so auffallender, als Wróblewski schon angegeben hat, dass ein von ihm unter-

[1]) Z. f. physiol. Chem. **31**, 315. [2]) Das. **28**, 399.
[3]) A. a. O.

suchtes Invertinpräparat von Merck beträchtliche Mengen eines Kohlehydrates enthält."

Nachher hat Kölle, welcher ebenfalls bei Hüfner arbeitete[1]), gefunden, dass das erwähnte Kohlehydrat nach der Spaltung Mannose giebt, was auch neulich von Salkowski bestätigt wurde. Dieses Kohlehydrat-Hefegummi ist demnach ein lösliches Mannosan.

Dieses Mannosan, welches einen constanten Bestandtheil der Hefezellen bildet, muss dort eine gewisse Rolle spielen. Zuerst drängt sich die Vermuthung auf, dass es neben dem Glycogen zur Erzeugung der Wärme dienen soll. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass wir ihm auch eine andere Rolle zuschreiben müssen. Wenn wir berücksichtigen, dass die Hefecellulose in ihrer Zusammensetzung polymerisirte Mannose enthält, wie es Salkowski[2]) bewiesen hat, so entsteht die Frage, ob dieses Mannosan nicht eine Reservesubstanz ist, welche zum Aufbaue der Membran während der Vermehrung der Hefezellen dient, ob es nicht ein Spaltungsprodukt der Hefecellulose ist, ein lösliches Produkt, welches in der Zeit der Sprossung der Hefe in die jungen, sich abtrennenden Hefezellen übergehen kann, um in diesen die Membran aufzubauen. Um die Antwort auf diese Frage zu finden, müsste man in der Hefe nach einem Enzym suchen, welches die Hefecellulose spaltet, wobei das Mannosan entstände. Man müsste auch diese Hypothese durch quantitative Mannosan-Bestimmungen bei verschiedenem Alter der Hefezellen controlliren.

5. Chemische Eigenschaften des Invertins.

Wir wissen bisher sehr wenig über die chemische Beschaffenheit des Invertins, nicht viel mehr wie über die Zymase. In diesem Abschnitt sind einige Thatsachen angegeben, welche über die Wirkung verschiedener chemischer Agentien auf das Invertin Aufschluss geben.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Invertin von der Essigsäure nicht gefällt wird, wollte ich die Wirkung dieser Säure auf das Enzym selbst prüfen.

---

[1]) Z. f. physiol. Chem. 29, 428.
[2]) Ber. 27, 3329.

Tabelle XXI.

Nr. des Versuches	4procent. Rohrzuckerlösung nach 1 Stunde Digestion mit	Polarisationswinkel $\alpha =$
1	dem ursprünglichen Saft drehte	— 3,1°
2	Saft + 2 Vol. 1procent. Essigsäure . . .	— 4,0°
3	Niederschlag I, erhalten wie in Tab. XVIII angegeben, drehte	— 4,2°
4	Aehnlicher Niederschlag drehte	— 4,2°
5	Saft + $1^1/_2$ Vol. 1procent. Essigsäure drehte	— 4,5°
6	Niederschlag wie Nr. 3 drehte	— 4,3°
7	Aehnlicher Niederschlag drehte	— 4,2°
8	Aehnlicher Niederschlag drehte	— 4,3°

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass Essigsäure keinen schädlichen Einfluss auf das Invertin ausübt, im Gegentheil, sie verstärkt die invertirende Wirkung noch.

Um die Wirkung der Säuren und Basen auf das Invertin zu prüfen, wurde der aus einer Portion Saft nach Tabelle XIX erhaltene Niederschlag II in Wasser gelöst und in Probirgläschen vertheilt. Alle Probirgläschen enthielten daher gleiche Invertinmengen, welche mit verschiedenen Quantitäten von HCl, CH_3COOH und NaOH versetzt wurden. Auch wurde die Wirkung des Alkohols untersucht. Die invertirende Kraft wurde in der ersten Reihe der Versuche nach 2-stündiger Einwirkung der Reagentien auf das Invertin geprüft, in der zweiten Reihe der Versuche nach 12 Stunden, in der dritten und vierten Reihe nach 24 Stunden. Um zu erfahren, ob die zugesetzte Säure oder Base für sich schon eine so stark invertirende Wirkung auf den Rohrzucker ausübt, wie es die Tabelle XXII darstellt, wurden für die erste Reihe parallele Proben ohne Zusatz von Invertin, nur mit Säure bezw. Alkali gemacht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der letzten Colonne der Reihe I der Tabelle angegeben. Wir ersehen daraus, dass sogar 0,28% HCl nur eine sehr schwache Wirkung äusserten. Dabei darf nicht übersehen werden, dass diese Säure auf den Zucker als 0,028procent. wirkte. Die Essigsäure wirkte noch schwächer. Nach dem Versetzen von 18 Cm.³ $4^1/_9$procent. Rohrzuckerlösung mit 2 Cm.³ 0,5procent. CH_3COOH und nach

dem Kochen drehte die Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes unter den üblichen Verhältnissen um + 14,5°.

Tabelle XXII.

Nr. des Versuches			Polarisationswinkel α = bei den Proben mit Invertin	Polarisationswinkel α = bei den Proben ohne Inv.
	0	4procent. Rohrzuckerlösung dreht	—	+15,3°
		Dieselbe Lösung nach der Inversion dreht	—	— 4,2°
Reihe I.	1	Lösung Nr. 0 + Invert. + 0,28 % HCl dreht	+14,8°	+14,5°
	2	„ „ „ 0,14 % HCl „	— 2,5°	+15,1°
	3	„ „ „ 0,09 % HCl „	— 3,1°	+14,9°
	4	„ „ „ 0,035 % HCl „	— 3,0°	+15,2°
	5	„ „ „ 0,018 % HCl „	— 3,0°	+15,1°
	6	„ „ „ 0,2 % NaOH „	+14,1°	+14,9°
	7	„ „ „ 0,1 % NaOH „	+ 7,0°	+15,0°
	8	„ „ „ dreht	— 3,1°	—
Reihe II.	1	„ „ „ 0,28 % HCl dreht	+14,9°	—
	2	„ „ „ 0,25 % HCl „	+15,2°	—
	3	„ „ „ 0,168 % HCl „	+15,0°	—
	4	„ „ „ 0,14 % HCl „	+14,6°	—
	5	„ „ „ 0,5 % NaOH „	+15,2°	—
	6	„ „ „ 0,05 % NaOH „	— 3,0°	—
	7	„ „ „ 0,025 % NaOH dreht	— 2,8°	—
	8	„ „ „ dreht	— 3,0°	—
Reihe III.	1	„ „ „ 0,168 % HCl dreht	+14,8°	—
	2	„ „ „ 0,07 % HCl „	+15,0°	—
	3	„ „ „ 2 % CH_3COOH dreht	— 3,0°	—
	4	„ „ „ 1 % CH_3COOH „	— 3,2°	—
	5	„ „ „ 0,5 % CH_3COOH „	— 3,1°	—
	6	„ „ „ dreht	+ 3,1°	—
Reihe IV.	1	„ „ „ 5 % CH_3COOH dreht	+ 0,3°	—
	2	„ „ „ 4 % CH_3COOH „	— 1,2°	—
	3	„ „ „ 3 % CH_3COOH „	— 1,2°	—
	4	„ „ „ 2 % CH_3COOH „	— 0,9°	—
	5	„ „ „ 1 % CH_3COOH „	— 1,4°	—
	6	„ „ „ 0,035 % HCl „	+ 0,4°	—
	7	„ „ „ 0,14 % HCl „	+15,3°	—
	8	„ „ „ Alkohol „	+14,6°	—
	9	„ „ „ dreht	+ 5,8°	—

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass HCl sogar in der kleinen Menge von 0,14% nach kurzer Dauer auf das Invertin schädlich einwirkt. Nach längerer Einwirkung wird die invertirende Kraft durch die Hälfte dieser Menge aufgehoben und durch $^1/_4$ davon bedeutend geschwächt. Natronlauge in der Menge von 0,1% übt einen schädlichen Einfluss aus, 0,05% NaOH aber bleiben auch nach längerer Dauer ohne Wirkung. Diese Thatsache hat mich belehrt, dass man bei der Darstellung des Invertins weder Laugen, noch stärkere Säuren anwenden kann. Anders verhält es sich mit der Essigsäure. In den mit dieser Säure versetzten Proben wurde die Wirkung des Invertins nicht geschwächt. Eine mit 5% Essigsäure versetzte Probe wirkt auch nach längerer Zeit nur wenig schwächer als die Controlprobe der Reihe I, denn die Resultate der Controlproben der Reihen III und IV zeigen, dass das Invertin in ihnen durch die längere Wirkung des Wassers allein bedeutend geschwächt wurde. Aus Reihe III ist deutlich zu ersehen, dass die enzymotische Eigenschaft des Invertins nach längerer Einwirkung des Alkohols aufgehoben wird.

Ich habe des Weiteren einige Untersuchungen über den Einfluss der Neutralsalze und Phosphate auf die Wirkung des Invertins unternommen. Aus den in der Tabelle XXIII dargelegten Resultate ist ersichtlich, dass alkalische Phosphate der Inversion schaden, wenn sie auch in kleinen Mengen angewendet werden, dagegen wirken die sauer reagirenden Phosphate nicht schädlich, sondern beschleunigen sogar, wie es scheint, die Inversion. Die kleinen Mengen der gemischten Phosphate verhalten sich neutral, in ihnen heben sich zwei einander entgegengesetzte Einflüsse auf. Aus dieser Tabelle ist auch ersichtlich, dass grössere Mengen der Neutralsalze die Inversion hemmen, nur das $MgSO_4$ scheint anders zu wirken. (Tabelle XXIII s. S. 40).

Das Invertin wird weder durch das im Safte befindliche proteolytische Enzym, noch durch das Trypsin zerlegt.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dass das Invertin als ein Enzym ein kleineres Molekül besitzt als die Diastase, auch leichter löslich und schwerer fällbar ist als die letztere. Es besitzt den Charakter eines Peptons und den einer Säure.

Tabelle XXIII.

Nr. des Versuches	20 Cm.³ der polarisirten Flüssigkeit enthalten Salze in % [1]		Nach dem Verlaufe von 1 St. Polarisationswinkel α =
1		0,00	+ 0,8°
2	Na_2HPO_4	10,00	+14,2°
3	NaCl	10,00	+ 3,0°
4	NaCl	20,00	+ 3,3°
5	NaCl	gesättigt	+ 5,6°
6	KNO_3	10,00	+ 2,2°
7	KNO_3	20,00	+ 1,8°
8	$MgSO_4$	20,00	— 0,8°
1		0,00	— 3,6°
2	Na_2HPO_4	0,50	+ 9,1°
3	NaH_2PO_4	0,50	— 3,9°
4	Na_2HPO_4	0,25	+ 6,8°
5	NaH_2PO_4	0,25	— 4,1°
6	Gem. Phosphate	0,25	— 3,7°

Ich habe früher über das Invertin die Meinung ausgesprochen, dass es ein Proteïnstoff sei und ich bin auch jetzt noch derselben Meinung, trotzdem Osborne[2]) es in die Chitingruppe einreiht. Osborne sagt selber, dass er mit seinem Invertinpräparate, welches, wie wir wissen, sehr verunreinigt war, einige für die Proteïnstoffe charakteristischen Reactionen erhielt, wenn sie auch wenig deutlich ausfielen. Salkowski spricht sich auch entschieden gegen die Proteïnnatur des Invertins aus, obgleich er eingesteht, dass in seinen Präparaten Spuren von Proteïnstoffen vorhanden waren; eines von seinen Präparaten besitzt sogar die elementare Zusammensetzung eines Proteïnstoffes.[3]) Ich muss in Folge dessen alle diese Gegenäusserungen als unbegründet betrachten.

---

[1]) 18 Cm.³ einer 4% procent. Rohrzuckerlösung wurden mit der abgewogenen Salzmenge und 0,4 Cm.³ Invertinlösung versetzt und mit Wasser zum Volumen von 20 Cm.³ aufgefüllt. Die anfängliche Polarisation änderte sich unter dem Einflusse der anwesenden Salze und betrug oft weniger als + 15,3°, wie die rein wässrigen Lösungen zeigen. Diese Versuche müsste man in grösserem Umfange und mit grösserer Genauigkeit wiederholen.

[2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

Ausser den besprochenen Eigenschaften besitzt das Invertin auch in gewissem Maasse noch die Eigenschaft der revergirenden Wirkung, welche der der Inversion entgegengesetzt ist.

Die revergirende Wirkung des Invertins ist aus folgenden Versuchen ersichtlich: 80 Gr. Rohrzucker wurden mit 0,028% HCl nach der Vorschrift von Wohl invertirt. Nach dem Neutralisiren sind einige verdünnte Lösungen bereitet worden. Die nach dem Verlaufe von gewisser Zeit erhaltenen Drehungen sind in Tabelle XXIV angeführt. Unter dem Einflusse des Invertins kommt demnach eine deutliche Verminderung der Linksdrehung zu Stande, was nur durch synthetische Wirkungen derselben erklärt werden kann.

Tabelle XXIV.

Nr. des Versuches	Nach dem Digeriren bei 37° während	Mit Invert. $\alpha =$	Ohne Inv. $\alpha =$
1	0 Stunden	— 14,0°	— 14,0°
	1 Stunde 20 Min.	— 12,6°	— 14,0°
2	0 Stunden	— 20,0°	—
	1 Stunde	— 18,1°	—
	12 Stunden	— 19,9°	—
3	0 Stunden	— 20,1°	—
	1 Stunde	— 16,9°	—
	2 Stunden	— 12,9°	—
	12 Stunden	— 13,4°	—

Das Rohinvertin kann auch die Erscheinung der synthetischen Wirkung in Lösungen des Traubenzuckers hervorrufen, wie Tabelle XXV zeigt.

Tabelle XXV.

Nr. des Versuches	Nach dem Digeriren bei 37° während	Polarisationswinkel $\alpha =$
1	0 Stunden	+ 51,8°
	0,5 „	+ 55,0°
2	0 „	+ 94,9°
	0,5 „	+ 93,9°
	1 „	+ 95,4°

Der Hefesaft ruft eine noch stärkere Wirkung in den Lösungen von Trauben- und von Invertzucker hervor.[1])

V. Die chemische Zusammensetzung des Hefepresssaftes.

1. Ueber die Proteïnstoffe des Saftes.

Unter den mannigfaltigen Körpern, welche sich im Safte befinden, stehen ihrer Menge nach die Proteïnstoffe obenan.

Der Hefepresssaft enthält mehrere coagulirbare Eiweissstoffe, wie man mit Hülfe einer Methode der partiellen Coagulation constatiren kann. In Tabelle XXVI sind die charakteristischeren Versuchsergebnisse angeführt.

Wir ersehen aus der Tabelle vor Allem, dass im Presssafte mehrere coagulirbare Proteïnstoffe sich befinden, von denen die bei 41°, 51°, 56°, 59°, 62°, 68° coagulirenden besonders beachtenswerth sind. Der erste Proteïnstoff wird auch durch Aether bei 35° coagulirt. Denselben Effect übt Aether auch bei gewöhnlicher Temperatur nach mehrstündiger Einwirkung aus. Dieser Proteïnstoff enthält in seinem Molekül Schwefel, er wird durch Säuren gefällt; der Niederschlag löst sich in Alkalien. Er löst sich nach der Coagulation in Wasser nicht, wohl aber in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt; ähnliches Verhalten zeigen auch andere coagulirte Eiweissstoffe, welche ebenfalls Schwefel in ihrem Molekül enthalten. Der bei 41° coagulirende Eiweissstoff filtrirt durch die Chamberland'sche Kerze nicht, und das Filtrat, welches die übrigen Proteïnstoffe enthält, ist nicht opalisirend, fluorescirt nur schwach und wirkt nur schwach vergärend. Es ist interessant, dass die Coagulationstemperatur dieses Körpers mit derjenigen Temperatur zusammenfällt, welche die vergärende Wirkung des Saftes aufhebt. Aus den angeführten Thatsachen scheint hervorzugehen, dass dieser Eiweissstoff sich nicht in einer wahren, sondern in einer Pseudolösung im Safte befindet. Eine ganze Reihe von Eigenschaften der Zymase,

[1]) Diese Resultate sind am 4. Febr. 1901 in der Akademiesitzung vorgelegt worden. — A. C. Hill hat zuerst nachgewiesen, dass Maltase auch synthetisch wirken kann. (Trans. chem. Soc. 1898, S. 634). — Es lag aber bei ihm keine Umkehrung der Reaction vor, weil dabei keine Maltose, sondern Isomaltose entstand, wie neulich Emmerling nachgewiesen hat.

welche auf ganz anderem Wege erkannt wurden, stimmt mit den Eigenschaften dieses Eiweissstoffes überein. Es ist noch verfrüht über die chemische Natur der Zymase etwas bestimmtes zu sagen, wir wissen aber bis jetzt so viel, dass sie in Bezug auf mehrere Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem bei 41° coagulirenden Eiweissstoffe besitzt.

Beim Stehenbleiben des Saftes scheint durch die Wirkung des proteolytischen Enzymes der bei 41° coagulirende Eiweissstoff vor allen anderen verdaut zu werden; die widerstandsfähigsten scheinen die bei 51°, bei 56° und bei 59° coagulirenden zu sein.

Um den Grad der Löslichkeit von verschiedenen Eiweissstoffen zu erfahren, wurde der Saft mit Ammonsulfat partiell ausgesalzen, es sind dabei fünf Niederschläge und fünf Filtrate entstanden.

Niederschlag I, erhalten durch Zusatz von $1^1/_8$ Vol. gesättigter Ammonsulfatlösung, daraus Filtrat I;

Niederschlag II, erhalten durch Zusatz von $^5/_8$ Vol.[1]) gesättigter Ammonsulfatlösung zu Filtrat I, daraus Filtrat II;

Niederschlag III, erhalten durch Zusatz von $^3/_4$ Vol. gesättigter Ammonsulfatlösung zu Filtrat II, daraus Filtrat III;

Niederschlag IV, erhalten durch Zusatz von $^3/_4$ Vol. gesättigter Ammonsulfatlösung zu Filtrat III, daraus Filtrat IV;

Niederschlag V, erhalten durch Aussalzen des Filtrates IV mit Ammonsulfat, daraus Filtrat V.

Die partielle Coagulation der erhaltenen Niederschläge hat eigentlich zu keinen sicheren Resultaten geführt. Aus einigen Versuchsreihen konnte ich nur den Schluss ziehen, dass im Niederschlage V reichliche Mengen von den bei ca. 42°, 47°, 60° coagulirenden Proteïnstoffen vorhanden sind. Im Niederschlage IV sind ebenfalls meistens nur die unter 67° coagulirenden, dagegen in den Niederschlägen I und II beinahe ausschliesslich die über 60° coagulirenden Proteïnstoffe enthalten. Die Hauptmenge des Niederschlages III besteht aus dem bei 60°—65° coagulirenden Proteïnstoffe. Merkwürdig ist das Auftreten der bei denselben Temperaturen coagulirenden Proteïnstoffe in mehreren Niederschlägen, was besonders auffallend

[1]) Auf das ursprüngliche Volumen des Saftes berechnet.

Tabelle

Nr. des Versuches	Bemerkungen:	Bei der Tem-										
		40½°	41°	42°	47½°	50½°	51°	52°	54°	56°	59°	60°
I	Frischer Saft	Trüb.	vol. Nied.		Nied.	Trüb.	vol. Nied.			vol. Nied.	vol. Nied.	kl. fas. Nied. u. flock. Nied.
II	1 Tag nach dem Auspressen		vol. Nied.		klein. Nied.	Trüb.	vol. Nied.			vol. Nied.	vol. Nied.	kl. fas. Nied. u. flock. Nied.
III	Unwirksamer Presssaft aus der Handelshefe			vol. Nied.			vol. Nied.			Nied.	vol. Nied.	kl. fas. Nied. u. kl. flock. Nied.
IV	Mit Essigsäure gefällter und neutralisirter Saft						vol. Nied.		klebrige Fasern			
V	Durch die Chamberland-Kerze filtrirter Saft					Trüb.		vol. Nied.		vol. Nied.		
VI	Vier Tage nach dem Auspressen						vol. Nied.			Nied.	vol. Nied.	
VII	Sechs Tage nach dem Auspressen						vol. Nied.			kl. Nied.	Nied.	

XXVI.

peratur von:

62°	63°	68°	71°	72°	74°	81°	82°	84°	89°	91°	95°	99°	Siede-temp.
kl. fas. Nied. u. flock. Nied.	kl. Nied.	vol. Nied.	schw. Nied.	kl. Nied.		schw. Trüb.			kl. Nied.		sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied. u. kl. flock. Nied.	kl. Nied.	Nied.		kl. Nied.		Trüb.			sehr kl. Nied.		sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied. u. kl. flock. Nied.	kl. Nied.	fas. Nied.		kl. Nied.			Trüb.		kl. Nied.			sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.

Schwache Trübung mit wenigen Fasern

vol Nied. Nied.		vol. Nied.		kl. Nied.	kl. Nied.			kl. Nied.			kl. Nied.	sehr kl. Nied.	sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied. u. flock. Nied.	Trüb., die bei Schütt. theilw. in Fasern übergeht	Trübung		kl. fas. Nied.						kl. Nied.			sehr kl. Nied.
kl. fas. Nied.	Trübung									sehr kl. Nied.			sehr kl. Nied.

für die bei 42° und 47° coagulirenden ist. Wenn auch keine genauen Beweise dafür erbracht sind, so scheint doch der ganze Vorgang der partiellen Coagulation der einzelnen Niederschläge dafür zu sprechen, dass im Safte einige Proteïnstoffe in grösseren Mengen vorhanden sind, namentlich die bei ca. 42°, 47°, 60°—65° und bei 73°—78° coagulirenden; diese Eiweissstoffe werden bei jeder partiellen Fällung nur theilweise gefällt, so dass sie sich in mehreren Niederschlägen befinden. Der bei 73°—78° coagulirende Eiweissstoff fällt bei der Aussalzung von Anfang an und ist mit dem dritten Niederschlage schon vollständig gefällt. Der bei 60°—65° coagulirende fällt ebenfalls von Anfang an, er wird aber erst bei Sättigung mit Ammonsulfat vollständig ausgefällt. Die bei 42° und 47° coagulirenden Eiweissstoffe fangen etwas später an auszufallen, sie befinden sich schon theilweise in den ersten Niederschlägen, ihre Hauptmenge wird aber erst in dem letzten Niederschlage gefällt.

Im Niederschlage V war auch eine kleine Menge Proteosen vorhanden. Ihre Anwesenheit wurde auf die Weise nachgewiesen, dass der Niederschlag V in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und dann filtrirt wurde. Das Filtrat wurde mit NaCl ausgesalzen. Hierbei entstand eine Trübung, die nach dem Erwärmen verschwand, nach dem Erkalten dagegen wieder erschien. Bei der Dialyse des klaren Saftes fallen Globuline in voluminösen Flocken aus. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser lösen sie sich in einer 10procent. Kochsalzlösung auf; die klar filtrirte Lösung trübt sich bei grossem Zusatz von Wasser, wie auch beim Sättigen mit Natriumchlorid, sie coagulirt beim Erwärmen. Es wurde leider noch nicht ermittelt, welchen Eiweissstoffen der angeführten Tabelle diese Globuline entsprechen. Im Filtrate von den im Dialysator gefällten Globulinen erzeugen Säuren einen voluminösen Niederschlag.

Im Dialysate sind viele von den im Safte vorhandenen Stoffen nachgewiesen worden, mit Ausnahme der meisten Proteïnkörper.

Im Laufe dieser Untersuchung wurden auch Mucinkörper im Safte entdeckt. Für das Vorhandensein von Nucleïnen im Safte spricht die Thatsache, dass nach der peptischen Ver-

dauung des Saftes ein in Säuren unlöslicher Niederschlag bleibt. Ueber Nucleoalbumine des Saftes haben schon Geret und Hahn[1]) ausführlich berichtet. Auch Albumine scheinen im Safte vorhanden zu sein. Bei der Aussalzung des nach der Coagulation der Eiweissstoffe erhaltenen Filtrates mit Ammoniumsulfat wird nur ein sehr kleiner Niederschlag erhalten, und deshalb wurde, um die restirenden Proteïnstoffe zu fällen und um den Salzzusatz zu vermeiden, Alkohol im Ueberschusse zugesetzt. Der Alkoholniederschlag wurde in zwei Fractionen erhalten; die erste wurde durch Zusatz von zwei Volumen Alkohol niedergeschlagen, das Filtrat davon eingeengt und mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether die zweite Fraction gefällt.

Diese Fractionen wurden durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Beim Lösen der ersten Fraction in Wasser blieb ein Theil ungelöst. Dieser unlösliche Theil stellt eine im folgenden Abschnitte zu beschreibende, krystallisirende Substanz dar. Die Fraction I enthielt auch das im Capitel IV beschriebene Mannosan neben kleinen Quantitäten von Proteosen und grössen Mengen von Peptonen. Die Fraction II bestand hauptsächlich aus Peptonen. Die beiden Fractionen stellen nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether sehr hygroskopische, an der Luft zerfliessende Pulver dar, insbesondere die zweite Fraction. Die erste ist schneeweiss, die zweite schwach gelblich. Bei dem Auswaschen der zweiten Fraction mit Alkohol und Aether treten grosse Schwierigkeiten auf, weil die Substanz auch mit Aether eine milchige, durch die Filterporen dringende Mischung bildet. Die Lösungen der beiden Fractionen geben die in Tabelle XXVII zusammengestellten Reactionen.

Die Fraction I scheint noch Proteosen zu enthalten. Das Verhalten der Fraction II entspricht dagegen einem Gemenge der Peptone A und B von Pick.

Die Fraction II enthält ausser den Peptonen noch andere Körper, was man daraus ersieht, dass sie einen N-gehalt von nur 10,2% aufweist. Die Beimengungen sind nicht charakte-

[1]) Z. f. physiol. Chem. 24, 246.

Tabelle XXVII.

Reagens	Fraction I	Fraction II
Salzsäure	fällbar	nicht fällbar
Alkohol	fällbar	sehr schwer fällbar
Kupfersulfat	bläulicher Niederschlag, der in Natronlauge und Fehling'scher Lösung unlöslich ist	kein Niederschlag
Biuretprobe	undeutlich	schöne Rosafärbung
Xanthoproteïnreaction	sehr schwach	schon in der Kälte intensiv
Millon's Reagens	negativ	negativ
Sublimat	sehr schwache Trübung, in Kochsalzlösung löslich	sehr schwache Trübung in Kochsalzlösung löslich
Bleiessig	starke Fällung	starke Fällung
Bleizucker	starke Fällung	starke Fällung
Silbernitrat	Fällung, in NH_3 löslich	Fällung, in NH_3 löslich
Ferrocyankalium + Essigsäure	keine Fällung	keine Fällung
Phosphorwolframsäure	Fällung	volum. Fällung
Barythydrat	Fällung, im Ueberschusse unlöslich	Fällung, im Ueberschusse unlöslich
Gerbsäure	volum. Fällung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint	volum. Fällung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint
Pikrinsäure	nach längerer Zeit schwache Fällung	keine Fällung
Metaphosphorsäure	Trübung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint	keine Fällung
Kaliumquecksilberjodid	Fällung nur in saurer Lösung	Fällung nur in saurer Lösung
Trichloressigsäure	Fällung, die beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint	keine Fällung
Kochen mit Bleiacetat und Natronlauge	negativ	negativ
Reaction von Adamkiewicz	sehr schwach	negativ
R. von Liebermann	negativ	Rosafärbung
Lugol'sche Lösung	Fällung	Fällung
Molisch'sche Probe	violette Färbung	violette Färbung

risirt worden, jedenfalls können nur Spuren Mannosan darunter sein.

2. Ueber Enzyme im Safte.

Unter den Proteïnstoffen des Saftes stehen Enzyme obenan. Ausser dem Invertin findet sich unter ihnen auch ein proteolytisches Ferment, welches von M. Hahn entdeckt und von L. Geret und M. Hahn[1]) beschrieben worden ist. Meine Beobachtungen, welche dieses Enzym betreffen, bestätigen im Allgemeinen das von diesen Forschern Gefundene, ich führe deshalb hier nur eine der Beobachtungen an, welche gewisses Licht auf die Natur dieses Fermentes werfen kann. Gleiche Mengen ganz frischen Saftes wurden mit circa gleichen, nach Grützner mit Karmin gefärbten Fibrinmengen versetzt. Die erste Probe wurde mit dem gleichen Volumen 0,56 procent. HCl, die zweite mit dem gleichen Volumen 0,2 procent. NaOH, die dritte mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Nach 48 Stunden war das Fibrin in den Proben I und II nicht verdaut, in der Probe III aber sah es geschrumpft aus und zerfiel nach einigen Stunden beim Schütteln in sehr kleine Partikelchen, welche sich auflösten. Dieser Verdauungsprocess erinnert an die Trypsinwirkung, mit dem Unterschiede, dass das Hefeenzym beinahe unwirksam in den sauren und alkalischen Lösungen ist, während es in den mit Essigsäure versetzten Lösungen gut verdaut, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Das proteolytische Enzym wurde von mir in denjenigen Niederschlägen gefunden, welche Proteosen und Peptone enthalten. Geret und Hahn haben ebenfalls gefunden, dass dieses Enzym mit Alkohol gefällt wird.

Unter den Fermenten des Saftes sollen nach Buchner auch Oxydasen vorhanden sein. Es scheint aber, dass noch zu wenige Beweise dafür erbracht sind. Der frische Saft, welcher eine amphoterische, vorwiegend alkalische Reaction besitzt, wird an der Luft allmählich sauer und dunkler. Er enthält eine stark reducirende Substanz, welche, wie schon von anderen Forschern beobachtet wurde, den Schwefel zu Schwefelwasserstoff reducirt. Dieselbe Substanz reducirt auch

[1]) Ber. 31, 2335.

Jod zu Jodwasserstoff, was bei meinen Bestrebungen, die Anwesenheit des diastatischen Enzymes nachzuweisen, störend wirkte. Ich versetzte 5 Ccm. des Saftes mit einer geringen Quantität löslicher Stärke, nach vierstündigem Digeriren bei 38° gab die Lösung mit Jod keine Trübung, reducirte aber Fehling'sche Lösung (nach der Entfernung der Eiweissstoffe) nur sehr schwach. Es hat sich erwiesen, dass auch die frische Mischung keine Blaufärbung mit Jod gab. Wenn man Krystalle von Jod hineinwarf, so bildete sich auf dem Boden des Gläschens um dieselben eine blaue Schicht, die beim Umschwenken verschwand. Wenn man zu dem mit löslicher Stärke digerirten Safte einen grossen Ueberschuss von Jodlösung zusetzte, so färbte sich die Flüssigkeit prachtvoll blau, was beweist, dass die lösliche Stärke nicht gespalten wurde. Die Anwesenheit eines Stärke spaltenden Fermentes wurde demnach auf diesem Wege nicht nachgewiesen. Es wurde dadurch aber bewiesen, dass im Safte sich eine stark reducirende Substanz befindet, welche, wie in Abschnitt 4 gezeigt werden wird, keinen Enzymcharakter besitzt. Es wurde noch nicht bewiesen, ob dieser Körper bei der Oxydation in der Luft die Erscheinung der Bräunung und des Sauerwerdens des Saftes hervorruft, oder ob man diese Erscheinungen der Wirkung eines Enzyms, der Oxydase, zuschreiben muss.

Das glykogenspaltende und das stärkespaltende Enzym wurden in den durch Alkohol erzeugten Niederschlägen und zwar in den schwerer fällbaren neben dem proteolytischen Enzyme gefunden.

Es ist aus den Untersuchungen anderer Forscher bekannt, dass die Hefe ein Maltose spaltendes Enzym enthält, die Maltase. In der letzten Zeit wurde von einem im Hefesafte gefundenen Enzyme berichtet, welches Nucleoalbumine coaguliren soll. In Kapitel IV habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Hefe auch ein Cellulose spaltendes Enzym enthält. Demnach haben wir im Hefesafte, neben der von den Enzymen etwas verschiedener Zymase, noch folgende Enzyme zu unterscheiden: das Invertin, die Glykogen, Stärke und Cellulose (?) spaltenden Enzyme, das proteolytische Enzym, die Oxydase (?), das Nucleoalbumin coagulirende Enzym, die Maltase.

3. Ueber die Phosphate im Safte.

Ich habe in Kapitel III erwähnt, dass Alkali im Safte einen voluminösen Niederschlag hervorruft, welcher hauptsächlich aus den Phosphaten der alkalischen Erden besteht, er enthält aber auch organische Substanzen. Phosphate befinden sich auch in den durch Alkohol erzeugten Niederschlägen (Kapitel IV), in den Präparaten des Rohinvertins (Tabelle XVIII). Diese Phosphate sind dort meistentheils organisch gebunden.

In den Invertinpräparaten, welche Salkowski[1]) vor Kurzem nach einer der von mir angewandten ganz ähnlichen Methode erhielt, wurde viel Phosphor gefunden. In einem Präparate fand Salkowski 8,8% Gesammtphosphor, in der wässrigen Lösung eines anderen Präparates 1,98% P. In der ersten Fraction des durch Alkohol erzeugten Niederschlages (Abschnitt 1) wurde von mir ein krystallinischer Körper gefunden, welcher beträchtliche Mengen Phosphorsäure, Ca und Mg (Abschnitt 1) enthielt. Bei der Wiederholung des Versuches unter Anwendung eines Krystallisationsapparates, welcher an anderem Orte beschrieben ist[2]), wurde derselbe Körper in Form von kleinen Blättchen erhalten (Fig. 1).

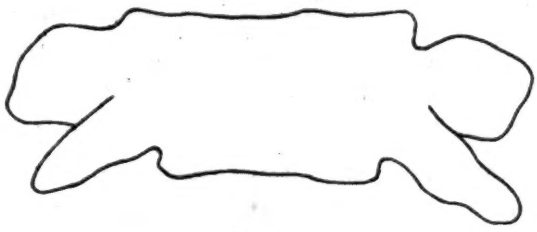


Fig. 1.

Dieser Körper schwärzte sich und verkohlte beim Erhitzen. Er enthielt 25,8% Asche, welche aus grossen Mengen Phosphorsäure und Mg und aus kleinen Mengen Ca und K bestand. Da nur kleine Quantitäten der Krystalle zur Verfügung standen, so konnte weder die elementare Zusammensetzung der mit den Phosphaten gepaarten organischen Substanz, noch ihre chemische Natur bestimmt werden. Es wurde nur gefunden, dass diese Substanz weder die Peptonreactionen

[1]) A. a. O.

[2]) Z. f. physikal. Chem. **36**, 84.

giebt, noch Fehling'sche Lösung entfärbt. Diese Krystalle lösten sich sehr schwer in Wasser und verdünntem Alkohol, dagegen leicht in schwachen Säuren; Ammoniak erzeugt in solchen Lösungen eine voluminöse Fällung. Nach dem Versetzen der essigsauren Lösung mit kleinen Mengen NaOH bis zur amphoterischen Reaction und nach dem Abfiltriren von der entstandenen schwachen Trübung, entstand beim Erwärmen ein Niederschlag, welcher fast vollständig beim Erkalten verschwand. Bis jetzt ist nur soviel von dieser gepaarten Phosphorsäure bekannt.

4. Andere Bestandtheile des Hefepresssaftes.

Ausser den beschriebenen Stoffen enthält der Saft noch eine reducirende Substanz, welche in Abschnitt 2 erwähnt wurde.

Eine oft bei den Versuchen auftretende Entfärbung der Fehling'schen Lösung ohne Erzeugung eines Niederschlages, welche schon Salkowski im Hefeauszuge beobachtet hatte[1]), scheint von der erwähnten reducirenden Substanz herzustammen. Diese Substanz, welche auch ammoniakalische Silberlösung reducirt, ist in Alkohol löslich und mit Aether zum Theil fällbar. Es ist wahrscheinlich, dass der Saft zwei oder mehrere derartige reducirende Substanzen enthält, weil auch im ätherischen Extracte solche Körper gefunden wurden.

Wenn man die von den Peptonen abfiltrirte alkoholische Lösung zur Trockne verdampft und mit einem Gemische gleicher Volumina Aethers und absoluten Alkohols auszieht, den Rest in Wasser löst und im Exsiccator krystallisiren lässt, so entstehen bald Tyrosinkrystalle, die sich nach bekannten Methoden reinigen und charakterisiren lassen. Aus den Mutterlaugen lassen sich Leucin und Glutaminsäure isoliren und durch ihre wichtigsten Reactionen charakterisiren. In den Mutterlaugen scheinen noch andere Amidosäuren zurückzubleiben.

In dem erwähnten ätherisch-alkoholischen Auszuge sind Glycerin und Lecithin nachgewiesen worden. Das Glycerin ist durch seine ölige Consistenz, seinen süsslichen Geschmack, seine Flüchtigkeit bei der Temperatur von 110° bis 120° und

---

[1]) Ueber Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe. Z. f. physiol. Chem. 18, 206.

die Acroleïnreaction charakterisirt worden. Das Lecithin wurde durch den Gehalt an Phosphorsäure erkannt. Ausserdem sind noch in der alkoholischen Lösung einige andere, nicht charakterisirte Körper von besonderen Krystallformen beobachtet worden. Die Anwesenheit von Xanthinkörper wurde schon von Hahn nachgewiesen.

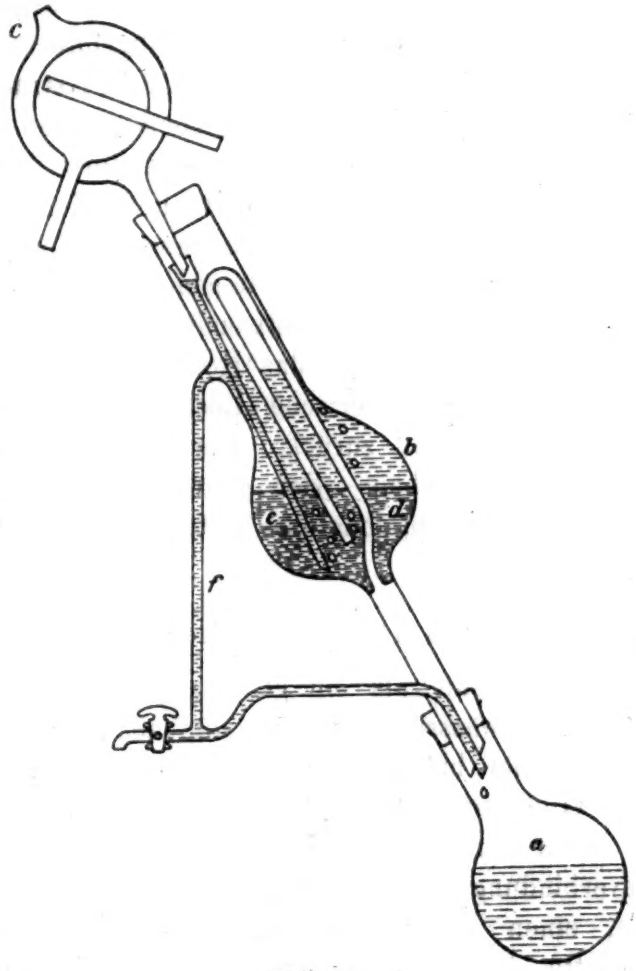


Fig. 2.

Bei der Destillation des mit Phosphorsäure versetzten und filtrirten Saftes ist im Destillate stets Ameisensäure aufgefunden worden. Sie befindet sich im Safte im gebundenen Zustande, weil bei der Destillation ohne Zusatz von Phosphorsäure in das Destillat nur Spuren von Ameisensäure übergehen. Diese Spuren sind auch im Aetherextracte vorhanden; sie sind vorher nicht nachgewiesen worden, weil andere darin

vorhandene Substanzen ihre Anwesenheit verdeckten. In diesem Extracte befinden sich neben dem vorher erwähnten flüchtigen, öligen Stoffe kleine Mengen eines cholesterinähnlichen Körpers und eine bis jetzt nicht näher untersuchte in Nadeln krystallisirende Substanz. Die Extraction wurde mit dem entweder durch die Coagulation oder durch das schwefelsaure Ammon von den meisten Proteïnstoffen befreiten Safte vorgenommen. Zum Extrahiren diente der in der Fig. 2 abgebildete Apparat. Dieser Apparat besteht aus dem Kölbchen *a*, dem Extractor *b* und dem Kühler *c*. Man erwärmt das Kölbchen und den darin enthaltenen Aether. Die Aetherdämpfe treten durch das Rohr *d* in den Extractor ein, mischen den darin befindlichen Hefesaft (dunkler schraffirte Schicht) durch, condensiren sich theilweise darin, der condensirte Theil sammelt sich oben (heller schraffirte Schicht) und die aus den restirenden Dämpfen im Kühler entstehenden Tropfen fallen in das Rohr *e* und steigen durch den Saft hinauf. Die ätherische Lösung fliesst durch das Rohr *f* in das Kölbchen zurück. Der Hahn dient zur Entnahme der Controllproben. Bei gelindem Sieden geht die Extraction ruhig vor sich, ohne dass Safttropfen in das Kölbchen gelangen.

5. Der Hefepresssaft als ein chemisches Produkt.

Der Hefepresssaft als ein genuines chemisches Produkt besteht aus einer wässrigen Lösung von mehreren Substanzen. Er enthält, soviel bis jetzt bekannt ist, folgende Körper: Albumine, Globuline, Mucine, Nucleoalbumine, Proteosen, Peptone, Mannosan, Glykogen, eine krystallisirende Phosphorsäureverbindung, Xanthinkörper, Tyrosin, Leucin, Glutaminsäure, einen reducirenden Körper, Lecithin, Glycerin, Alkohol, Fette, Ameisensäure, eine saure, ölige, flüchtige Substanz, Cholesterin, Zymase, Invertin, Oxydase (?), ein Stärke spaltendes Enzym, ein Glykogen spaltendes Enzym, ein Cellulose spaltendes Enzym (?), Maltase, ein proteolytisches Enzym, ein Nucleoalbumine coagulirendes Enzym, eine Reihe von anorganischen Verbindungen und viele andere Substanzen, welche wir bis jetzt nicht kennen, deren Anwesenheit wir aber vermuthen müssen.

Bei genauerer Betrachtung kann diese Lösung aber nicht

als eine wässrige angesehen werden, weil der Saft viele Substanzen enthält, welche in reinem Wasser unlöslich sind, als Globulin, Fette, Lecithin u. dgl. Die Anwesenheit eines Körpers bedingt die Löslichkeit eines anderen und bedingt dadurch sein Vorhandensein in diesem dicklichen Gemenge. Das Zusammentreffen von so vielen mannigfaltigen und so verschieden wirkenden Substanzen verhindert hier das Eintreten des chemischen Gleichgewichts. Es kommen beständig Aenderungen vor, welche allmählich ohne Aufhören sich in gewisser Richtung entfalten. So wird der Saft allmählich sauer, er oxydirt sich, bräunt sich, die Proteïnstoffe werden verdaut, und mit ihnen verschwindet die Zymase; das Glykogen wird gespalten und vergärt, aus den einen Körpern entstehen die anderen, es bilden sich ziemlich beträchtliche Mengen von Tyrosin, Leucin, Xanthinkörper, Nucleïne, Alkohol, Kohlensäure, Glycerin u. s. w. Kurz gesagt, es bildet sich fortwährend ein anderes chemisches System, in dem die chemischen Substanzen wieder anders auf einander einwirken.

VI. Ueber das Material, aus welchem der Hefesaft erhalten wurde, d. h. über die lebenden Hefezellen; in Verbindung damit einige Bemerkungen über die lebende Materie im Allgemeinen.

1. Die Hefezelle und der Hefesaft.

Wir haben aus dem vorigen Kapitel erfahren, wie zahlreich und mannigfaltig die im Hefesafte vorhandenen Substanzen sind. Es müssen aber noch viele Substanzen existiren, welche in der Zelle im nicht gelösten Zustande waren und welche in den Saft nicht übergegangen sind. Es ist ja schwer sich vorzustellen, wie diese in der Hefezelle befindliche Substanzen, von welchen uns viele unbekannt sind und deren es wahrscheinlich Hunderte giebt, dort in ein dynamisches chemisches System zusammenpassen, wie dort ein sozusagen dynamisches chemisches Gleichgewicht bestehen kann, welches von uns als die Lebenserscheinung der Hefezelle wahrgenommen wird.

In der Hefezelle sind neben einander mindestens sieben verschiedene Fermente befindlich, welche auf einander einwirken

müssten: das proteolytische Ferment müsste die Zymase und andere Proteïnstoffe verdauen, das glykogenspaltende Ferment müsste die Vorräthe dieses Kohlehydrates vernichten u. s. w. Daher müssen gewisse Vorrichtungen existiren, welche solche für den Haushalt der Zelle unerwünschbaren Veränderungen verhindern. Es entsteht zuerst die Frage über den Zustand, in welchem diese Fermente in der Zelle vorhanden sind. Sie sind wahrscheinlich dort in einer inactiven, enzymogenen Form abgelagert und äussern ihre Thätigkeit nur in gewissen Momenten. Obgleich die Existenz der Enzymogene allgemein angenommen ist, so genügt doch diese Erklärung nicht vollständig, weil es doch noch zweifelhaft ist, ob Zymase sich in gelöstem Zustande im Safte befindet. Es entsteht die Frage über die Vertheilung der Stoffe im Protoplasma.

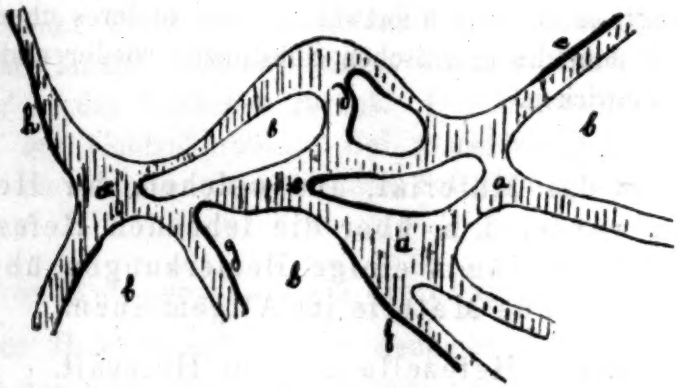


Fig. 3.

Obgleich über den chemischen Bau des Protoplasmas ausgedehnte und wichtige Arbeiten von Loew[1]) und Reinke[2]) vorliegen, so scheinen doch die diesbezüglichen, von mehreren Autoren aufgestellten Hypothesen nicht vollständig befriedigend zu sein.

Die im Folgenden dargelegte Auffassung könnte vielleicht von Nutzen sein.

Das Protoplasma besteht aus zwei Substraten, aus einem dünnflüssigen und einem dicklichen, welches an gewissen Stellen auch fest sein kann. Das dickliche Substrat ist mit dem dünn-

[1]) Die chemische Energie der lebenden Zellen. München 1899.
[2]) Studien über das Protoplasma. Berlin 1881.

flüssigen wie ein Schwamm mit Wasser durchtränkt. Der morphologische Bau des dicklichen Substrates wird nicht näher in Betracht gezogen.

Das dickliche Substrat besitzt ein einheitliches chemisches Skelett, d. h. alle Protoplasmamoleküle haben den gleichen Kern, welcher aus einem sehr reactionsfähigen Proteïnstoffe besteht. Mit diesen Kernen sind an verschiedenen Stellen des Protoplasmaklümpchens verschiedene Substanzen als Seitengruppen und Seitenketten gebunden. Auf diese Weise entsteht eine sehr mannigfaltige und verschiedenartige Zusammensetzung des Protoplasmas neben dem einheitlichen chemischen Gerüste. Die Entstehung neuer Verbindungen und der Zerfall der schon vorhandenen kann in der dicklichen Protoplasmamasse stattfinden, er geht aber viel intensiver als in ihnen an den Berührungsstellen derselben mit dem dünnflüssigen Substrate, an den Grenzen der im Protoplasma vorhandenen zahlreichen Bläschen und Canälchen vor sich.

Fig. 3 stellt die schematische Abbildung eines Protoplasmaklümpchens dar; *a* repräsentirt die dickliche Masse, *b* die mit dem dünnflüssigen Substrate gefüllten Bläschen und Canälchen.

Im dünnflüssigen Theile des Protoplasmas sind verschiedene Stoffe gelöst, sie umfliessen die dickliche Substanz, hier und da entstehen Verbindungen, welche mit dem Strome fortgerissen oder als eine feste Schicht abgelagert werden können. An verschiedenen Stellen entstehen solche Ablagerungen von mannigfaltigen Substanzen. Auf diese Weise kann auch bei *c* eine Mucinschicht entstehen, bei *d* eine Invertinschicht, bei *e* eine Schicht des glykogenspaltenden Fermentes, bei *f* eine solche des proteolytischen Fermentes, bei *g* eine Schicht der Zymase, bei *h* eine solche des Nucleoproteïns u. s. w.

Die abgelagerten Fermente können ihre Wirkung entweder direct auf die sie umfliessenden Substanzen äussern und sie wirken in solchem Falle nicht aufeinander, oder sie können sich loslösen und, im Strome durch die Canälchen fliessend, auf die in der Lösung befindlichen Substanzen ihre specifische Wirkung ausüben. Ein Ferment kann in solchen Strömungen entsprechend lange thätig sein, ohne einer sich in anderen Richtungen bewegenden, auf das Ferment zerlegend wirkenden Substanz zu begegnen.

Diese Hypothese steht mit der Theorie der fibrillären Structur nicht im Widerspruch, weil wir uns vorstellen können, dass die betreffenden Substanzen sich auf den Fibrillen an gewissen Stellen ablagern können.

Gewisse von diesen abgelagerten Substanzen können unlöslich und dadurch vom Protoplasma untrennbar sein. Ihre Wirkung auf andere Substanzen üben sie durch Berührung mit den sie umfliessenden Lösungen derselben aus. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch die Zymase diese Eigenschaften besitzt. In diesem Falle könnte eine solche Zymaseablagerung ihre spaltende Wirkung auf den in der sie umfliessenden Lösung befindlichen Zucker ausüben. Sie würde, als im Wasser unlöslich, mit den Protoplasmasplittern zusammen ausgequetscht sein und könnte im Safte ihre vergärende Wirkung ausüben. Meine gegenwärtige Anschauung über den Zustand, in welchem sich Zymase im Hefepresssafte befindet, ist in Capitel III angegeben.

Diese Auffassung des chemischen Baues des Protoplasmas giebt gewissermaassen Aufklärung über die Möglichkeit der Existenz von mehreren Fermenten neben einander und über die Möglichkeit der Existenz der Fermente, welche vom Protoplasma nicht abgetrennt werden, jedoch als chemische Substanzen wirken und als solche betrachtet werden können. Sie giebt eine einheitliche Unterlage für die chemische Theorie des Protoplasmas und erlaubt in der erstaunlich mannigfaltigen Zusammensetzung desselben sich über gewisse Fragen zu orientieren. Sie erlaubt uns die Aufstellung weiterer Fragen über den Chemismus der Athmung. Es scheint eine nicht unwichtige Folge dieser Hypothese zu sein, dass der chemische Bau des Protoplasmas, abgesehen von der mechanischen Structur, schon allein dem Protoplasma das morphologische Gepräge giebt.

Diese Hypothese steht nicht im Widerspruche mit den Ansichten der Gelehrten über den Bau des Protoplasmas und lässt sich z. B. ganz gut mit der Anschauung von T. Browicz in Einklang bringen. Er sagt nämlich Folgendes: „Die Zelle ist aus einer festen, wenn auch weichen Substanz gebildet, welche ohne Zweifel mit einer Flüssigkeit gemengt ist. Wir unterscheiden in der Zelle eine Reihe von morphotischen Ge-

bilden, wie Fasern, Fibrillen, Körner. Die morphotischen Gebilde, welche, wie wir jetzt wissen, verschiedene chemische Eigenschaften besitzen, bilden die Unterlage eines gewissen Baues des Zellleibes. Wir nehmen jetzt ganz richtig die Existenz einer solchen Structur an, obgleich wir über den Bau der Zelle bis jetzt nicht im klaren sind, was durch die Existenz verschiedener Theorien illustrirt wird, von welchen keine allgemein anerkannt wurde. Der Bau der Zelle kann nur in einer fixen Gruppirung dieser morphotischen Elemente und in bestimmten Beziehung dieser Bindungen zu dem flüssigen Theile der Zelle bestehen."[1]) Browicz hat eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, in welchen er die Existenz von Canälchen im Protoplasma der Zellen beweist. Gewisse von diesen Canälchen dienen in der Leberzelle, an welche sich seine Arbeiten hauptsächlich beziehen, zur Zufuhr der Nährstoffe, die anderen zur Ausscheidung der Gallenflüssigkeit u. s. w. Wir sehen hier, dass meine Hypothese und nicht nur die Hypothese von Browicz, sondern auch die experimentellen Resultate seiner Forschungen ganz im Einklange bleiben, was zu Gunsten der einen und der anderen spricht.

2. Ueber die lebende Substanz im Allgemeinen.

Wenn wir den Bau des Protoplasmas, soweit er bekannt ist, näher betrachten, so sehen wir, dass die morphologischen Unterschiede in der lebenden Substanz gleichzeitig die chemischen Unterschiede sind. Es giebt wahrscheinlich keine morphologischen Unterschiede ohne chemische Unterschiede. Aus diesem tiefen Zusammenhange folgt, dass der morphologische Bau gleichzeitig in der Verschiedenheit der Formen und der chemischen Zusammensetzung besteht. Der chemische Bau scheint sogar die Unterlage der Formen und Gestaltungen zu bilden.

Man bedenke nur, wie fein manche einzellige Gebilde, wie fein manche ihrer Organe, wie Cilien u. dgl. sind. Die Dimensionen der feinsten uns bekannten Organe drücken sich wahrscheinlich in Hunderteln eines μ aus, weil, obgleich wir nur Zehntel μ sehen können, doch gewisse Organe, z. B. manche

[1]) Abhandl. d. Akad. d. Wiss. in Krakau 1900, S. 246.

Cilien nur nach sehr starker Quellung sichtbar werden, was darauf deutet, dass ihre Dimensionen unsichtbar sind und sich demnach in Hunderteln eines μ ausdrücken lassen. Von der anderen Seite betrachtet, haben die einzelnen Moleküle, aus welchen die Stoffe gebaut sind, auch ihre Dimensionen, wie es jetzt nach den Berechnungen von Maxwell und van d. Waals allgemein angenommen wird. Die Dimensionen der Moleküle der complicirt gebauten Körper müssen bedeutend grösser sein, wie diejenigen der einfachen Körper. So z. B. wurde das Molekulargewicht der Stärke in ihrer colloidalen Lösung von verschiedenen Forschern und bei Benutzung verschiedener Methoden ziemlich übereinstimmend gleich 30 000 gefunden. Auf diese Zahl gestützt und unter der Berücksichtigung der Angaben von van d. Waals über die Molekülgrösse der Gase, berechnet Lobry de Bruyn, dass ein Stärkemolekül im Diameter ca. 5 $\mu\mu$, d. h. 0,005 μ hat. Der Verfasser kommt in seiner vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) auf Grund ausführlicher Betrachtungen zu dem Schlusse, dass die Moleküle der colloidalen Lösungen, welche das Licht bei der Reflexion polarisiren können, einen Diameter von 5—10 $\mu\mu$, d. h. nur wenig kleinere Dimensionen besitzen, als manche bekannten Organe. Können wir denn aber behaupten, dass keine kleineren Organe existiren, sprechen denn nicht zahlreiche Thatsachen der biologisch-mikroskopischen Praxis eher dafür, dass noch ganze Reihen viel feinerer morphotischer Gebilde existenzfähig sind? Dicht hinter diesen feinsten Gestaltungen stehen ihrer Grösse nach die chemischen Moleküle. Nichts anderes steht der Bildung immer feinerer morphotischer Gestaltungen im Wege als die bestimmte Grösse und Form der Moleküle.

Ich habe oben angegeben, dass man dem Stärkemoleküle einen Diameter von 5 $\mu\mu$ zuschreibt. Wir müssen aber auch die Thatsache in's Auge fassen, dass die Moleküle sich oft zu Conglomeraten polymerisiren, so z. B. wird angegeben, dass die Conglomerate der reinen Schwefelsäure aus 32 Molekülen bestehen. Die Erscheinung solcher Polymerisation, solcher Zusammenhäufung zu Conglomeraten werden namentlich oft

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 19, 251.

bei solchen Substanzen angetroffen, aus welchen die lebende Materie besteht. Ich habe dies an anderem Orte in Bezug auf das Hämoglobin nachgewiesen.[1]) Solche Conglomerate müssen verhältnissmässig grosse Dimensionen besitzen, welche den Berechnungen nach in Hunderteln oder Tausendteln von Mikromillimetern ausgedrückt werden. Wenn die Dimensionen der Moleküle von complicirt gebauten Stoffen in Tausendteln von Mikromillimetern sich ausdrücken lassen, so werden sie bei den aus Hunderten solcher Moleküle gebauten Conglomeraten in Hunderteln eines Mikromillimeters angebbar sein. Wir haben aber schon gesehen, dass diese Dimensionen auch die der kleinsten Protoplasmaorgane sind. Wenn wir, alles oben Gesagte in's Auge fassend, noch in Betracht ziehen, dass auch die Conglomerate der Moleküle ebenfalls wie Moleküle selbst gewisse eigenthümliche Formen haben müssen, wie es jetzt in der Chemie und Physik allgemein anerkannt ist, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

Von einer Seite die sehr kleinen Dimensionen der feinsten Formelemente der organisirten Materie und von der anderen Seite der Grösse nach ihnen sehr nahe stehende und in gewisse Formen gekleidete Conglomerate der die lebende Substanz auf-

---

[1]) Bei der allmählichen Verdünnung sehr concentrirter Oxyhämoglobin-Lösungen habe ich beobachtet, dass A, d. h. das Verhältniss der Lichtabsorption nicht constant bleibt, sondern allmählich kleiner wird, ein Minimum erreicht, um dann wieder in sehr verdünnten Lösungen zu wachsen. Das Wachsen von A entspricht der Verkleinerung der Lichtabsorption durch Lösungen. Das Wachsen von A in sehr verdünnten Lösungen hängt mit der Dissociation, vielleicht mit der Hydrolyse des Oxyhämoglobins zusammen. Die Erscheinung der Verkleinerung von A beim Verdünnen der starken Lösungen kann nur auf die Weise erklärt werden, dass die Conglomerate der Moleküle das Licht verhältnissmässig schwächer auslöschen, als die einzelnen Moleküle, welche aus ihrem Zerfalle entstanden sind. Dafür spricht auch der Umstand, dass die alkalische Lösung des Oxyhämoglobins, welche wahrscheinlich keine Conglomerate enthält, auch die erwähnte Verkleinerung von A nicht beobachten lässt. — A. Wróblewski, (Ueber die Verwendung des Glan'schen Spektrophotometers in der Thierchemie. Abh. d. Akad. d. Wiss. in Krakau, 1897). — Wenn das Oxyhämoglobin in der wässrigen Lösung so complicirte Conglomerate bildet, so kann man sich vorstellen, wie viel grösser diese Conglomerate in den rothen Blutkörperchen sein müssen.

bauenden Moleküle. Bei dieser Zusammenstellung entsteht unwillkürlich die Vermuthung, dass die ersten, die morphologischen Gestaltungen, von diesen anderen, den chemischen Formen, abhängig sind und dass sie sogar möglicher Weise mit ihnen identisch sein können. Wir haben keine sicheren Beweise dafür, aber diese logische und ihrer Einfachheit wegen anziehende Auffassung folgt direct aus der obigen Betrachtung. Ich wage es, sie als eine Hypothese aufzustellen, welche um so nützlicher sein kann, als wir jetzt keine andere diesbezügliche brauchbare Hypothese aufstellen können.[1])

3. Ueber die Unterschiede der lebenden und der unbelebten Materie.[2])

Wie unterscheidet sich die lebende Materie von der unbelebten, die organisirte von der unorganisirten? Wir wissen nicht viel in dieser Beziehung; ich muss an dieser Stelle die Arbeiten von Pflüger und Loew erwähnen. Es handelt sich in diesem Falle nur darum, bei Benutzung der während dieser Arbeit erworbenen Resultate zu zeigen, dass die Grenze, welche zwischen der lebenden und unbelebten Natur existirt, sehr undeutlich ist. Ziehen wir hier eine der für die lebende Materie charakteristische Erscheinung in Betracht. Wenn man lebende Substanz bis zu einer nicht sehr hohen Temperatur erwärmt, so wird sie getödtet, wir wissen aber, dass die Eiweissstoffe beim Erwärmen coagulirt und Enzyme unwirksam werden, so dass man mit Recht meinen kann, dass die Abtödtung der organisirten Substanz beim Erwärmen davon kommt, dass die darin enthaltenen Eiweissstoffe und Enzyme chemisch verändert werden. Wenn wir nicht von Anfang an höhere Temperatur anwenden, sondern dieselbe allmählich erhöhen, so bemerken wir, dass bei einer gewissen Temperatur, welche nicht sehr weit von derjenigen entfernt ist, die das Enzym oder die

[1]) Die Hypothesen von Pflüger und Loew betreffen die chemischen Eigenschaften der lebenden Substanz, nicht aber die chemische Herkunft der elementaren Gestaltungen. Die Anschauungen von diesen Gelehrten widerlegen die hier in kurzen Zügen entwickelte Hypothese nicht.

[2]) Die in diesem und im vorigen Abschnitt angegebenen Hypothesen sind von mir in der Sitzung der Naturw. Ges. in Krakau am 25. Oct. 1900 entwickelt worden.

lebende Substanz zerstört, die eine wie auch die andere gewissermaassen zur Wirksamkeit angeregt werden. Es ist wohlbekannt, dass die lebende Materie erregbar ist. Diese Eigenschaft gehört ihren charakteristischen Merkmalen zu. Diese Erregbarkeit kann bei der lebenden Materie unter den verschiedenartigsten Einflüssen zum Vorschein kommen. Ich werde hier nur von der chemischen Erregbarkeit sprechen. Es ist wohlbekannt, dass die Lebensprocesse unter dem Einflusse von verschiedenen chemischen Reizen angeregt und verstärkt werden. Werden diese Reize in zu grossen Dosen angewendet, so wird das Leben gelähmt. Aber auch diese Eigenschaft, erregbar zu sein, ist nicht ausschliesslich an den Begriff des Lebens geknüpft, weil auch die Enzyme, die doch der unbelebten Materie angehören, diese Eigenschaft besitzen, und die Zymase besitzt dieselbe in sehr hohem Grade.

Wenn wir dem Hefesaft im Laufe der Gärung irgend eine Substanz zusetzen, so wird, wie in Capitel III gezeigt worden ist, der Effect verschieden sein je nach der Menge und selbstverständlich der Qualität der zugesetzten Substanz. Ganz kleine Quantitäten bleiben gewöhnlich ohne Wirkung, etwas grössere erregen die Gärung, bald wird ein Optimum erreicht, bei welchem die Gärung am stärksten vor sich geht, bei weiterem Zusatz der Substanz wird die Wirkung schwächer, noch grössere Quantitäten wirken schädlich und verhindern schliesslich die Gärung vollständig. Das Optimum liegt z. B. für die Phosphate ziemlich hoch, für das Formalin dagegen sehr niedrig. Nicht aber die Zymase allein, welche der lebenden Materie so nahe steht, besitzt diese Eigenschaft, weil, wie ich schon erwähnte, auch die Enzyme diese „Erregbarkeit" besitzen, wenn sie auch bei ihnen nur in geringerem Grade hervortritt. So wurde z. B. von mir vor einigen Jahren nachgewiesen,[1]) dass die Anwesenheit gewisser Alkaloide in sehr kleinen Mengen einen günstigen Einfluss auf die Pepsinwirkung ausübt. Die Erscheinung wurde damals von mir nicht quantitativ gemessen und deshalb nicht als „Erregbarkeit" erkannt. A. Mayer giebt an, dass „1%—1½% Alkohol, — einer Substanz, welche auf das Invertin schädlich einwirkt, wenn sie

[1]) Zur Kenntniss des Pepsins, Z. f. physiol. Chem. 21, 1.

in grösseren Mengen angewendet wird, — ihre Wirkung um einige Procente erhöht."[1]) Ich könnte hier viele dem ähnliche Beispiele angeben, welche Enzyme betreffen und für ihre Erregbarkeit sprechen. Die Enzyme stammen aber aus der belebten Natur, der organisirten Materie, man könnte demnach meinen, dass die Erregbarkeit eine charakteristische Eigenschaft nur solcher unbelebter Materie sei, welche in der organisirten Welt entstanden ist. Wir haben aber Beispiele, dass auch die unorganisirte Materie solche Erregbarkeit besitzen kann. So hat z. B. Bredig nachgewiesen, dass sehr kleine Alkalimengen die Wirkung des colloidalen Platins auf das Wasserstoffsuperoxyd erhöhen, während grössere Alkalimengen diese Wirkung aufheben.[2]) Vielleicht wird hier dieses Beispiel genügen, wenn man auch viele andere zu Gunsten meiner Anschauung citiren könnte.

Es scheint demnach, dass diese „Erregbarkeit", oder dieses Auftreten eines Optimum der Reaction, eine ziemlich allgemeine Erscheinung ist und dass sie einer ganzen Reihe der in der belebten und in der anorganischen Natur sich abspielenden chemischen Reactionen eigen ist. Der Unterschied besteht nur darin, dass diese Erregbarkeit in der belebten Natur allgemeiner ist.

Wir können thatsächlich an die besprochenen Erscheinungen der unorganisirten Materie ganz exact die in der Physiologie gebräuchlichen Begriffe „Erregbarkeit", „Reiz", „Reizung" anwenden. Die physiologischen Definitionen dieser Begriffe sind folgende: „Jede Veränderung der äusseren Factoren, welche auf einen Organismus einwirken, kann als Reiz betrachtet werden. Trifft der Reiz auf einen Körper, der die Eigenschaft der Reizbarkeit besitzt, d. h. die Fähigkeit, auf Reize zu reagiren, so haben wir den Vorgang der Reizung in seiner Vollständigkeit." „Die Reizbarkeit der lebendigen Substanz ist ihre Fähigkeit, auf Veränderungen in ihrer Umgebung mit einer Veränderung ihres stofflichen und dynamischen Gleichgewichtes zu reagiren."[3]) Die Definitionen werden dieselben bleiben, wenn wir anstatt der Worte „lebendige Substanz",

[1]) Enzymologie, Heidelberg, 1882, S. 79.
[2]) Ueber anorganische Fermente, Z. f. physik. Chem. 31, 258.
[3]) Verworn, Allgem. Physiol. 1897.

„Organismus", „Lebensprocess" sagen werden: „katalytischer Process". Wir werden auch hier Maxima und Minima dieses Processes und der Reizungen und die Zustände der Erregung und Lähmung haben u. s. w.

Der Unterschied der lebenden Materie von der unbelebten ist im Allgemeinen sehr undeutlich, die Ursache liegt darin, dass der Begriff des Lebens selbst unklar ist. Der Lebensbegriff ist nicht einfach, sondern synthetisch, zusammengesetzt. Mit dem Namen „Leben" belegen wir eine ganze Summe sehr verschiedener Erscheinungen. Wir ersehen erst bei der Analyse dieses zusammengesetzten Begriffes, wie wenig charakteristisch ein jedes der Begriffsglieder für sich ist. Wir zählen zu den Haupteigenschaften des Lebens eine gewisse Gestaltung und einen gewissen Stoffwechsel: die äussere Gestaltung der lebenden Organismen wie auch die morphotischen Formen im Protoplasma, die Athmung, die intramolekulare Athmung, die Empfindlichkeit gegenüber der Temperatur, die Reizbarkeit durch gewisse chemische Agentien u. s. w. Eine jede dieser Eigenschaften für sich genommen, bildet aber noch keinen Lebensbegriff. So besitzt z. B. auch der todte Organismus die Gestaltung des lebenden, die morphotischen Formen des lebenden Protoplasmas existiren auch im todten Protoplasma, die intramolekulare Athmung finden wir auch im Hefesafte, wir werden aber nicht sagen, dass der Hefesaft lebt, wir finden die Empfindlichkeit gegenüber der Temperaturerhöhung und anderen Reizungen auch in den unbelebten Proteïnstoffen und Enzymen. Wir führen unsere Ueberlegung noch weiter. Werden Getreidesamen oder Bacteriensporen gewisse Zeit bei einer dem absoluten Nullpunkte nahen Temperatur gehalten, so wird der ganze Stoffwechsel aufgehoben, die Atombewegungen kommen beinahe zur vollständigen Ruhe, das Leben wird aber nur aufgehalten, nicht vernichtet, und kann aus diesem potentiellen Zustande wieder hervorgerufen werden. Wenn es bewiesen wäre, dass das Leben bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes nicht aufgehoben wird, so könnten wir dann nicht behaupten, dass auch die Bewegung für das Leben charakteristisch ist. Sie ist zwar eine der Lebenserscheinungen, aber das Leben kann „in potentia" auch ohne Bewegung existiren. In Folge dessen scheint der molekulare Aufbau des

Protoplasmas, d. h. die Art, nach welcher aus den Molekülen die elementarsten Organe sich bilden, das am meisten charakteristische Merkmal des synthetischen Lebensbegriffes zu sein.

Wir wissen noch nicht, wie es geschieht und wir können noch keine Voraussetzungen darüber aufbauen. Es ist jedenfalls sicher, dass hier gewisse Ursachen wirksam sein müssen, gewisse Kräfte, unter deren Einflusse gewisse Formen, die morphotischen Gestaltungen, gebildet werden. Es werden Kräfte richtenden Charakters sein. Die richtenden Kräfte bauen die Materie in den Organismen in Gestalt solcher chemischer Theilchen zusammen, welche alle Eigenschaften der lebenden Substanz annehmen.

Zum Schlusse stelle ich die Resultate meiner Untersuchung über den Hefepresssaft kurz zusammen.

1. Es wurde beobachtet, dass im Laufe des Auspressens ein immer schwächer vergärender Saft ausfliesst.

2. Der Hefesaft dreht die Polarisationsebene nicht. Er enthielt Kieselsäure, welche aus dem Kieselguhr in den Saft hineingelangte.

3. Die allgemeinen Ergebnisse der Studien Buchner's über die Gärung ohne Hefezellen, welche er bei Anwendung von Brauereihefe erhielt, habe ich in Bezug auf die Reinculturen der Bier- und Weinhefe bestätigt.

4. Ich habe nachgewiesen, dass die Zymase während der Gärung aus den Zellen nicht diffundirt, dass folglich Alkohol und Kohlensäure Excrete der Hefezelle sind. Auch das Invertin wirkt hauptsächlich in der Hefezelle.

5. Die Neutralsalze, in Quantitäten von ca. 1,5% angewendet, heben die Wirkung der Zymase auf, kleine Mengen dieser Salze wirken dagegen erregend; Phosphate wirken viel stärker erregend.

6. Kleine Alkalimengen wirken stark erregend auf die Gärung, grössere Alkalimengen heben die Gärung auf. Säuren wirken ebenfalls schädlich auf die Gärung. Wenn man aber gleichzeitig mit der Säure oder dem Alkali Phosphate zusetzt, so wird die schädliche Wirkung dieser Agentien vermindert oder aufgehoben. Auf diesem Grunde wurde eine Theorie

über die schützende Wirkung der Phosphate in der Zelle entwickelt.

7. Die Verdünnung mit Wasser vermindert die Vergärungsfähigkeit des Saftes unverhältnissmässig stark; mehrfache Verdünnung hebt diese Fähigkeit vollständig auf.

8. Das Formalin hebt schon in Quantitäten von 0,05% die Zymasewirkung auf. Die Nitrite schaden der Gärung ebenfalls; freie HNO_2 wirkt noch schädlicher. Nitrite entwickeln mit dem Safte freien N, was auf die denitrificirenden Eigenschaften des Hefesaftes hinweist. Die Ursache hiervon liegt, wie ich unabhängig von Marpmann, welcher zu demselben Schlusse gelangte, gefunden habe, in dem Umstand, dass Ammonsalze, Amidosäuren und Amine mit $NaNO_2$ freien N entwickeln. Dieser Process kann vielleicht auch durch die im Safte enthaltenen reducirenden Substanzen hervorgerufen werden. Da dieser Process im Safte auch nach dem Aufkochen desselben zu Stande zu kommen vermag, sich demnach nicht unter der Wirkung von Lebenskräften entwickelt, wurde von mir eine Hypothese aufgestellt, dass die im Boden vorkommende Denitrification auf rein chemischen Processen beruht.

9. Ca. 15% Alkohol schaden der Gärung und ca. 20% desselben heben die Gärung auf, gleichzeitig einen Niederschlag im Safte hervorrufend.

10. Es wurde eine Methode zur Bestimmung der invertirenden Kraft von Lösungen und Präparaten angegeben und bei Benutzung derselben eine Methode zur Gewinnung des Rohinvertins ausgearbeitet.

11. Es wurde zuerst von mir nachgewiesen, dass die bis jetzt erhaltenen Invertinpräparate mit grossen Mengen eines Kohlehydrats verunreinigt sind, welches nachher von anderen Forschern als Mannosan charakterisirt wurde.

12. Ich habe nachgewiesen, dass das Invertin aus seinen Lösungen nicht aussalzbar ist. Es wurde auch gezeigt, dass dieses Enzym durch Essigsäure nicht gefällt wird. Die Einwirkungen von chemischen Agentien auf dieses Enzym sind erneut geprüft worden, was grösstentheils schon früher seitens anderer Forscher geschehen ist.

13. Die katalytisch wirkenden Körper wurden in drei Classen getheilt. Der ersten Classe gehören die einfach con-

stituirten Katalysatoren an, welche auf ganze Gruppen unter einander verwandter Substrate einwirken. Die zweite Classe besteht aus den Enzymen, welche den proteoseähnlichen Proteïnstoffen zugehören. Der dritten Classe sollen dem Protoplasma sehr nahe stehende Katalysatoren eingereiht werden, welche von den Enzymen so verschieden sind, dass sie in die zweite Classe nicht eingereiht werden können. Zymase ist der einzige bis jetzt bekannte Vertreter dieser Classe.

14. Ich habe nachgewiesen, dass das Invertin ausser der invertirenden Wirkung noch auch die revergirende ausüben kann, wenn auch nur in geringem Maasse.

15. Ich habe im Safte die Anwesenheit organischer Phosphorsäureverbindungen, unter ihnen einen eigenthümlich krystallisirenden Körper, entdeckt.

16. Bei der qualitativen Untersuchung des Hefesaftes wurden darin einige bei verschiedenen Temperaturen coagulirende Eiweissstoffe gefunden, darunter Albumine und Globuline. Der bei 41° coagulirende Eiweissstoff besitzt gewisse mit der Zymase gemeinschaftliche Eigenschaften. Ausserdem wurden im Safte folgende Stoffe gefunden: Proteosen, Peptone, Alkohol, Mucine, Mannosan, ein reducirender Körper, Ameisensäure, eine andere flüchtige Säure, Fette, Lecithin, Cholesterin, Aldehydkörper, Tyrosin, Glutaminsäure, andere Amidosäuren, ein diastatisches und ein Glykogen spaltendes Enzym. Zur Aetherextraction wurde ein eigenartiger Apparat angewendet.

17. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde eine Hypothese über den chemischen Bau der lebenden Substanz aufgestellt.

Verzeichniss von Arbeiten und Aufsätzen über den Hefepresssaft.

1. Abeles, Hans, Zur Frage der alkoholischen Gärung ohne Hefezellen. Ber. 31, 2261.
2. Ahrens, F. B., Zeitschr. f. angew. Chemie, 1900, S. 483.
3. Albert, R., Wochenschr. f. Brauerei, 16, 485.
4. —— Ber. 32, 2372.
5. —— Einfacher Versuch zur Veranschaulichnng der Zymasewirkung Das. 33, 3775.

6. Albert, R. und Buchner, E., Hefepresssaft und Fällungsmittel. S. 971; Wochenschr. f. Brauerei **17**, 49.
7. Buchner, E., Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Ber. **30**, 117.
8. —— Das. S. 1110.
9. —— Das. **31**, 568.
10. —— Oesterreichische Chemiker-Zeitung **1**, 7 u. 8.
11. —— Zymase aus getödteter Hefe. Ber. **33**, 3307.
12. —— Bemerkungen zur Arbeit von A. Macfadyen u. s. w. Das. S. 3311.
13. Buchner, Hans, München. medicin. Wochenschr. **1897**, 44.
14. —— Tamże 322.
15. Buchner, E. und Albert, Hefepresssaft und Fällungsmittel. Ber. **33**, 266.
16. Buchner, E. u. Rapp, Rudolf, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Das. **30**, 2668.
17. —— Das. **31**, 209.
18. —— Das. S. 1084.
19. —— Das. S. 1090.
20. —— Das. S. 1531.
21. —— Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Das. **32**, 127.
22. —— Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Das. S. 2086.
23. Beijerinck, M. W., Centralbl. f. Bacteriologie. II. Abtheilung. **3**, 454.
24. Cremer, Ueber Glykogenbildung im Hefepresssafte. Ber. **32**, 2062.
25. Delbrück, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Wochenschr. Brauerei **14**, 363.
26. —— Das. **15**, 133.
27. Geret, L. u. Hahn, M., Zum Nachweis des im Hefepresssaft enthaltenen proteolytischen Enzymes. Ber. **31**, 202.
28. —— Das. S. 2335.
29. Green, Reynolds I., Annals of Botany **11**, 555.
30. —— Das. **12**, 491.
31. Hahn, M., Das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes. Ber. **31**, 200.
32. Lange, H., Beitrag zur alkoholischen Gärung ohne Hefezellen. Wochenschr. Brauerei **15**, 877; Ref. im Chem. Centralbl. 1898. **2**, 548.
33. Lintner, C. J., Chemiker-Zeitung **24**, 604.
34. Macfadyen, Allan, Morris, Harris G. u. Rowland, Sidney, Ueber ausgepresstes Hefezellplasma. Ber. **33**, 2764.
35. v. Manasseïn, Marie, Zur Frage von der alkoholischen Gärung ohne lebende Hefezellen. Das. **30**, 3061.
36. Martin und Chapman, Proc. physiolog. Soc. 11. Juni 1898.
37. Monier, Gazette medicale de Liège 1897.
38. Neumeister, R., Bemerkungen zu Eduard Buchner's Mittheilungen über „Zymase". Ber. **30**, 2963.
39. Petit, Moniteur vinicole **1897**, Nr. 51.

40. Schunck, E., Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. Ber. **31**, 309.
41. Stavenhagen, A., Zur Kenntniss der Gärungserscheinungen. Das. **30**, 2422.
42. —— Das. S. 2963.
43. Wehmer, C., Botanische Zeitung, 1898, Nr. 4.
44. —— Chemiker-Zeitung **24**, 604.
45. Will, H., Zur Frage der alkoholischen Gärung ohne Hefezellen. Zeitschr. ges. Brauwesen **20**, 363; **21**, 291; Refer. im Chem. Centralbl. 1898, **2**, 439.

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

XLVII. Zur Kenntniss der Ester der Anthranilsäure;

von

Hans Mehner.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung: „Studien zur Ueberführung von Anthranilsäurederivaten in Indigo“ von H. Erdmann[1]) ist angegeben, dass Anthranilsäuremethylester mit Ameisensäureäthylester sich unter der Einwirkung metallischen Natriums zu

o-Aminobenzoylameisensäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)NH_2\\(2)CO.COOC_2H_5\end{matrix},$$

condensire, ähnlich wie sich aus Anthranilsäuremethylester und Essigsäureäthylester γ-Oxycarbostyril[2]) bildet, wobei als Zwischenprodukt der obigem Körper homologe

---

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 385.
[2]) H. Erdmann, Ber. **32**, 3570.

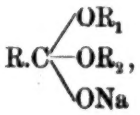
o-Aminobenzoylessigester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)NH_2\\(2)COCH_2COOC_2H_5\end{matrix},$$

anzunehmen ist.

Während die letztere Reaction im Sinne des bekannten Claisen'schen Schemas verläuft, ist dies bei der vermeintlichen Bildung des o-Aminobenzoylameisensäureesters nicht der Fall, und man muss darum Zweifel hegen, ob die Reaction wirklich in dem angegebenen Sinne statt hat.

Gelegentlich seiner Theorie der Bildung des Acetessigesters hat Claisen[1]) bekanntlich gezeigt, dass derartige Condensationen von Säureestern unter Einwirkung von Natrium immer derart verlaufen, dass sich aus einem Molekül Säureester und einem Molekül Natriumalkoholat zunächst ein Additionsprodukt bildet von der Constitution



letzteres aber befähigt ist, sich mit Körpern zu condensiren, welche eine Methylengruppe enthalten, deren Wasserstoffatome durch Nachbarstellung eines acidificirenden Restes für die Reaction günstig beeinflusst werden.

Die Claisen'sche Theorie hat bisher mit den experimentell gefundenen Thatsachen im besten Einklang gestanden, sie ist durch die zahlreich vorliegenden Arbeiten stets bestätigt, wohl auch erweitert, niemals aber widerlegt worden.

Nach dieser Theorie ist nun der Ameisensäureäthylester zwar befähigt, mit Natriumalkoholat ein Additionsprodukt zu bilden, das mit Körpern zu reagiren vermag, welche die bewusste Methylengruppe enthalten, nicht aber selbst mit derartigen Additionsprodukten in Wechselwirkung zu treten, da ihm ja die hierzu erforderliche Methylengruppe fehlt.

In der That ist der von H. Erdmann[2]) beschriebene Körper vom Schmp. 49° auch nicht

---

[1]) Ber. **20**, 651 und Ber. **21**, 1154.

[2]) Dies. Journ. [2] **63**, 386.

o-Aminobenzoylameisensäureäthylester,

sondern

Formylanthranilsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COOC_2H_5\\(2)NH.CHO\end{matrix},$$

wie ich nachstehend zeigen werde.

Bei genauer Wiederholung der Erdmann'schen Versuche wurde thatsächlich ein Körper vom Schmelzpunkt 49°—50° neben Oel erhalten. Auch die Analysenergebnisse Erdmann's kann ich bestätigen.

Der feste Antheil gab folgende Analysenwerthe:

I. 0,2985 Grm. Subst. gaben 0,6757 Grm. CO_2 u. 0,1678 Grm. H_2O.
II. 0,2089 Grm. Subst. gaben 0,4736 Grm. CO_2 u. 0,1173 Grm. H_2O.
III. 0,1924 Grm. Subst. gaben 12,9 Cm.³ N bei 20° und 760 Mm. B.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO.COOC_2H_5\end{matrix}$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	62,2	61,7	61,8	—
H	5,7	6,3	6,3	—
N	7,2	—	—	7,7 %.

H. Erdmann fand

für den festen Theil: 62,09 % C, 5,88 % H,
für den flüssigen Theil: 62,10 % C, 6,28 % H.

Die Analysenergebnisse stimmen also auf die von H. Erdmann berechnete Formel, der Körper muss demnach die ihm zugeschriebene Constitution haben oder isomer sein.

Zwecks näherer Untersuchung versuchte ich, den festen Theil des Körpers durch Krystallisation zu reinigen. Es zeigte sich, dass er aus siedendem Ligroïn in schön ausgebildeten, farblosen Nadeln oder derberen Prismen erhältlich ist, welche bei 57° unzersetzt schmelzen. Die hierbei eintretende, nicht unbeträchtliche Erhöhung des Schmelzpunktes mag darin seinen Grund haben, dass der Körper nunmehr von anhaftenden öligen Bestandtheilen vollständig befreit ist. Die procentuale Zusammensetzung des Körpers hat sich nicht geändert, wie die Analyse ergiebt.

I. 0,1986 Grm. Subst. gaben 0,4517 Grm. CO_2 u. 0,1096 Grm. H_2O.
II. 0,1205 Grm. Subst. gaben 0,2751 Grm. CO_2 u. 0,0692 Grm. H_2O.
III. 0,2545 Grm. Subst. gaben 16,5 Cm.³ N bei 21° u. 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	62,2	62,0	62,2	—
H	5,7	6,2	6,4	—
N	7,2	—	—	7,4 %.

Die nachstehend beschriebenen Versuche zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers habe ich sowohl mit dem durch blosse Destillation gereinigten, durch Aufstreichen auf den Thonteller von anhaftendem Oel befreiten Körper vom Schmelzpunkt 49°—50°, als auch mit dem umkrystallisirten vom Schmelzpunkt 57° unternommen. Beide verhalten sich ganz gleichartig. Die Resultate aber beweisen, dass der Körper die ihm von seinem Entdecker zugeschriebene Constitution nicht besitzen kann und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der Körper liefert kein Phenylhydrazon, dessen Bildung nach der vermeintlichen Ketonnatur desselben zu erwarten gewesen wäre. Der Körper enthält also keine Ketogruppe.

2. Essigsäureanhydrid liefert kein Acetylderivat. Es ist also aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Körper keine unsubstituirte Aminogruppe vorhanden.

3. „Die Substanz soll beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Nitrit allmählich in Lösung gehen. In der Flüssigkeit befindet sich dann eine kuppelungsfähige Diazoverbindung.“ Diese Angaben H. Erdmann's[1]) kann ich vollständig bestätigen.

Die geringe Basicität des Körpers und die auffallende Langsamkeit, mit der die Diazotirung sich vollzieht, stehen aber in auffallendem Gegensatz zu meinen früher gesammelten Erfahrungen.[2]) Es drängt sich daher die Annahme auf, dass die zu diazotirende Aminogruppe primär nicht unsubstituirt vorhanden ist, sondern sich erst bei einer Spaltung des ursprünglichen Stoffes bildet.

In der Lösung befindet sich nicht die nach der Erdmann'schen Formulirung zu erwartende Diazoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COCOOC_2H_5\\(2)N_2Cl\end{matrix},$$

sondern überraschender Weise

---

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 387.

[2]) Das. **63**, 263.

Diazobenzolchlorid-o-carbonsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,N_2Cl\\(2)\,COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Verbindet man nämlich die Diazoverbindung mit Anilin in der üblichen Weise in wässrig-essigsaurer Lösung zu einer Diazoaminoverbindung, so erhält man eine gelbe Emulsion, aus der sich bald ein sandiges Produkt absetzt, das aus wenig Alkohol in Form gelber Nadeln krystallisirt, welche bei 76° unzersetzt schmelzen.

Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung des

Diazoaminobenzol-o-carbonsäureäthylesters,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,N_3H.C_6H_5\\(2)\,COOC_2H_5\end{matrix}.$$

0,1423 Grm. Substanz gaben 0,3498 Grm. CO_2 und 0,0742 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_6H_4\begin{matrix}CO.COOC_2H_5\\N_3H.C_6H_5\end{matrix}$:	Ber. für $C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\N_3H.C_6H_5\end{matrix}$:	Ber. für $C_6H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\N_3H.C_6H_5\end{matrix}$:	Gefunden:
C	64,6	65,9	66,9	67,0 %
H	5,1	5,1	5,6	5,8 „
N	14,2	16,5	15,6	—.

Der Diazoaminobenzol-o-carbonsäureäthylester ist das Homologe des von mir beschriebenen Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylesters[1]) vom Schmelzpunkt 71° und ist diesem ungemein ähnlich.

Zur Identificirung des auf obigem Wege erhaltenen Produktes mit dem Diazoaminobenzol-o-carbonsäureäthylester habe ich mir diesen direct aus seinen Componenten dargestellt durch Diazotiren von Anthranilsäureäthylester und Kuppeln der entstandenen Diazoverbindung mit Anilin in der üblichen Weise in wässrig-essigsaurer Lösung. Hierbei giebt die Flüssigkeit zunächst eine milchig-weisse Trübung, die bald in eine gelbe Emulsion übergeht; dann scheidet sich eine schmierige, gelbe Masse aus, die bald fest und sandig wird. Durch Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol lässt sich der Körper leicht reinigen und bildet dann gelbe Nadeln, welche bei 76° unzersetzt schmelzen.

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 263.

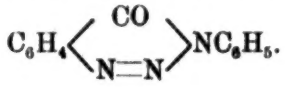
Analysenergebnisse:

I. 0,2080 Grm. Subst. gaben 0,5114 Grm. CO_2 u. 0,1110 Grm. H_2O.
II. 0,1951 Grm. Subst. gaben 27,7 Cm.³ N bei 22,5° und 754 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N_3$:	Gefunden: I.	II.
C	66,9	67,0	—
H	5,6	6,0	—
N	15,6	—	16,0 %.

Wie ich früher[1]) gezeigt habe, geht der Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester beim Kochen mit verdünntem Weingeist über in das zuerst von Pictet und Gonset[2]) erhaltene

n-Phenyl-phen-β-triazon,



Derselbe Körper lässt sich auch aus dem vorstehend beschriebenen Aethylester auf dem gleichen Wege erhalten. Die Umwandlung geht aber schwerer von statten als beim entsprechenden Methylester.

Die Ueberführbarkeit dieser Diazoaminoverbindungen in derartige Triazone erscheint somit als eine brauchbare Reaction zum Nachweis von Estern der Anthranilsäure.

4. Destillirt man den von H. Erdmann beschriebenen Körper unter etwas höherem Druck (90—100 Mm.), so ist er nicht mehr unzersetzt flüchtig. Das Destillat erstarrt dann nicht mehr, und man erhält in schlechter Ausbeute ein Oel, das im Wesentlichen aus Anthranilsäureäthylester zu bestehen scheint.

Analysenergebnisse:

I. 0,1456 Grm. Subst. gaben 0,3476 Grm. CO_2 u. 0,0950 Grm. H_2O.
II. 0,3330 Grm. Subst. gaben 0,7926 Grm. CO_2 u. 0,2008 Grm. H_2O.
III. 0,2545 Grm. Subst. gaben 20,6 Cm.³ N bei 23° und 756 Mm B.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	65,5	65,1	64,9	—
H	6,6	7,3	6,8	—
N	8,5	—	—	9,1 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 267.
[2]) Chem. Centralbl. **1897**, I, 413.

Auch die Eigenschaften dieses Oeles stimmen mit denen des Anthranilsäureäthylesters überein. Es giebt ferner leicht und in guter Ausbeute den Diazoaminobenzol-o-carbonsäureäthylester, welcher durch seinen Schmelzpunkt und die Ueberführbarkeit in das n-Phenylphen-β-triazon charakterisirt ist.

Auf Grund dieser Beobachtungen darf es als erwiesen betrachtet werden, dass dem bei 49°—50° schmelzenden Körper nicht die ihm von H. Erdmann zugeschriebene Constitution zukommen kann. Vor allen Dingen lässt sich die so leichte Bildung von Derivaten des Anthranilsäureäthylesters aus jener Formel durchaus nicht erklären. Es galt nun, die wahre Constitution des Körpers zu ermitteln.

Um zu ergründen, ob das ursprüngliche Destillat eine complicirte Zusammensetzung habe und sich etwa erst bei den verschiedenen Umsetzungen spalte, — mit anderen Worten, ob der Körper ein höheres oder niedrigeres Molekulargewicht besitze, — führte ich eine Molekulargewichtsbestimmung des getrockneten festen, nicht umkrystallisirten Destillatantheiles aus.

I. 0,1901 Grm. Subst. erniedrigten den Gefrierpunkt von 20,05 Grm. Benzol um 0,260°.

II. 0,3673 Grm. Subst. erniedrigten den Gefrierpunkt von 20,05 Grm. Benzol um 0,495°.

Gefunden:	I.	II.
M. G.	182	185.

Der Körper muss demnach eine verhältnissmässig einfache Constitution besitzen.

Am nächstliegenden wäre die Annahme der Bildung eines Formanilid-o-carbonsäuremethylesters, Formylanthranilsäuremethylesters. Es ist eine bekannte, wenn auch wenig übliche Darstellungsmethode acylirter Amine, die Säureester unter Mitwirkung von Natrium, bezw. Natriumalkoholat auf die betreffenden Amine einwirken zu lassen. Man sollte darum erwarten, dass sich aus Anthranilsäuremethylester und Ameisensäureäthylester Formylanthranilsäuremethylester bilde. Gegen diese Vermuthung sprechen aber sowohl H. Erdmann's als meine Analysenresultate, ferner die Beobachtung, dass sich beim Diazotiren Diazobenzolchlorid-o-carbonsäureäthylester bildet. Der Körper enthält keine Methoxyl-, sondern eine

Aethoxylgruppe: nach dem Verseifen mit warmer Schwefelsäure erhält man die Jodoformreaction.

Der Körper ist demnach

Formanilid-o-carbonsäureäthylester,
Formylanthranilsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COOC_2H_5\\(2)NH.CHO\end{matrix}.$$

Er ist mit dem o-Aminobenzoylameisensäureäthylester isomer, die oben angegebenen Analysenresultate befinden sich also im Einklang mit der hier aufgestellten Formel.

Mit der angegebenen Constitution stimmen die oben angeführten, zum Theil schon von H. Erdmann beobachteten Eigenschaften und Umsetzungen des Körpers auf's Beste überein.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und heissem Ligroïn, etwas schwerer in kaltem, unlöslich in Wasser.

Es ist mir schliesslich auch gelungen, den Formylanthranilsäureäthylester direct aus Anthranilsäureäthylester und Ameisensäure darzustellen. Vereinigt man Anthranilsäureäthylester mit wasserfreier Ameisensäure, so entsteht auch bei gelindem Erwärmen nichts als das Formiat des Esters. Formylanthranilsäureäthylester bildet sich beim Erhitzen von Anthranilsäureäthylester mit überschüssiger Ameisensäure im geschlossenen Rohr auf 125°—130°. Man kann hierbei die wasserfreie Ameisensäure in Substanz zugeben oder durch Einwirkung von entwässertem Glycerin auf wasserfreie Oxalsäure sich erst bilden lassen. Wird letztere im Ueberschuss angewandt, so paralysirt sie in vorzüglicher Weise das bei der Formylirung entstehende Wasser und verhindert so eine Verseifung der Estergruppe.

Das Reactionsprodukt wurde in beiden Fällen mit Wasser aufgenommen und die Säure mit Natriumbicarbonat abgestumpft. Dann wurde das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterbleibt ein nur allmählich erstarrendes Oel. Der Körper wird am besten aus heissem Ligroïn zur Krystallisation gebracht. Man erhält dann die Nadeln, bisweilen

auch schmale Tafeln des Formylanthranilsäureäthylesters von dem Schmelzp. 57° und den oben genannten Eigenschaften.

Analysenergebnisse:

I. 0,1900 Grm. Subst. gaben 0,4318 Grm. CO_2 u. 0,1025 Grm. H_2O.
II. 0,1842 Grm. Subst. gaben 12,5 Cm.³ N bei 23° und 754 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$:	Gefunden: I.	II.
C	62,2	62,0	—
H	5,7	6,0	—
N	7,2	—	7,6 %.

Erwärmt man den Formylanthranilsäureäthylester mit Phosphorpentoxyd, so tritt ein äusserst widerlicher, stark zum Husten reizender Geruch nach einem Isonitril auf. Dies deutet auf die Bildung von

Phenylcarbylamin-o-carbonsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COOC_2H_5\\(2)NC\end{matrix},$$

hin nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\NH.CHO\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\NC\end{matrix}.$$

Aus dem Eintreten der Reaction lässt sich rückwärts ein Schluss auf die Constitution des Ausgangsmaterials ziehen. Wegen seiner unangenehmen Eigenschaften wurde der bei der Reaction entstehende Körper nicht weiter untersucht. Er bildet sich natürlich auch aus dem nach der Erdmann'schen Vorschrift bereiteten Körper.

„Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Nitrit" geht auch der so hergestellte Formylanthranilsäureäthylester allmählich in Lösung. Mit Anilin vereinigt sich die hierbei entstandene Diazoverbindung zu dem oben beschriebenen Diazoaminobenzol-o-carbonsäureäthylester. Letzterer wurde nachgewiesen durch seinen Schmelzpunkt und die Ueberführbarkeit in das n-Phenylphen-β-triazon.

Was den öligen Theil des beim Arbeiten nach der Erdmann'schen Vorschrift erhältlichen Destillates anbelangt, so bin ich der Meinung, dass derselbe auch nicht o-Aminobenzoyl-

ameisensäureäthylester enthalten kann, denn er bildet kein Phenylhydrazon.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3034 Grm. Subst. gaben 0,7040 Grm. CO_2 u. 0,1787 Grm. H_2O.
II. 0,1944 Grm. Subst. gaben 15,7 Cm.³ N bei 22,5° u. 748 Mm. B.

	Gefunden: I.	II.
C	63,3	—
H	6,6	—
N	—	9,0 %.

H. Erdmann[1]) fand 62,10% C, 6,28% H.

Aus den Abweichungen scheint mir zu folgen, dass das ölige Destillat nicht einheitlich und in Folge dessen auch nicht constant zusammengesetzt ist. Die nähere Untersuchung hat dies auch bestätigt.

Es wurde das aus ihm erhältliche Diazoaminoprodukt untersucht. Das Oel wurde mit überschüssiger Salzsäure und Natriumnitrit unter guter Kühlung versetzt und unter zeitweiligem Umrühren ca. $^1/_2$ Stunde lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde von dem nicht gelösten, inzwischen erstarrten Theile abfiltrirt, im Filtrat wurde die überschüssige salpetrige Säure durch Harnstoff zerstört und nach dem Versetzen mit salzsaurem Anilin mit Natriumacetat gefällt. Die in guter Ausbeute erhaltene Diazoaminoverbindung bestand lediglich aus

Diazoaminobenzol-o-carbonsäure**methyl**ester,

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\N_3H.C_6H_5\end{matrix},$$

wie der Schmelzpunkt (71°), die Analyse und die Ueberführkarkeit in das n-Phenylphen-β-triazon zeigten.

Analysenergebnisse:

I. 0,1635 Grm. Subst. gaben 0,3917 Grm. CO_2 u. 0,0867 Grm. H_2O.
II. 0,1600 Grm. Subst. gaben 23,3 Cm.³ N bei 21° u. 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden: I.	II.
C	65,9	65,4	—
H	5.1	5,9	—
N	16,5	—	16,6 %

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 387.

Der kleinere, zunächst nicht diazotirte Antheil wurde nach dem Abfiltriren gut zerrieben und erneut mit Salzsäure und Natriumnitrit in der Kälte behandelt, bis er vollständig in Lösung gegangen war. Auch hier wurde die überschüssige salpetrige Säure mittelst Harnstoff zerstört, und schliesslich wurde mit Anilin in der üblichen Weise zur Diazoaminoverbindung gekuppelt. Letztere erwies sich als zum Theil aus

Diazoaminobenzol-o-carbonsäure**methyl**ester,

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\N_3H.C_6H_5\end{matrix},$$

zum Theil aus

Diazoaminobenzol-o-carbonsäure**äthyl**ester,

$$C_6H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\N_3H.C_6H_5\end{matrix},$$

bestehend.

Aus der verhältnissmässig grossen Langsamkeit, mit der sich der Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester zum Theil hierbei bildet, darf der Schluss gezogen werden, dass der Anthranilsäuremethylester wenigstens theilweise nicht als solcher in dem ursprünglichen Produkt primär enthalten ist, sondern sich während der Diazotirung erst intermediär bildet, worauf auch der nur äusserst schwache Geruch nach Anthranilsäuremethylester hindeutet. Man ist wohl daher berechtigt, in dem Oel die Anwesenheit von

Formylanthranilsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COOCH_3\\(2)N.CHO\end{matrix},$$

anzunehmen. Daneben enthält das Oel aber noch Formylanthranilsäureäthylester, sowie die Produkte, die bei ihrer theilweisen Zersetzung entstehen.

Versuche zur directen Darstellung von Formylanthranilsäuremethylester sind gleichfalls angestellt worden.

Mischt man geschmolzenen Anthranilsäuremethylester mit wasserfreier Ameisensäure, so tritt beträchtliche Erwärmung ein, beim Erkalten bildet sich allmählich ein Gewirr feiner Nadeln. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man das Gemisch

der Componenten auf dem Wasserbade erwärmt. Die weissen Nadeln lassen sich nach dem Entfernen der überschüssigen Ameisensäure aus heissem Ligroïn umkrystallisiren. Man erhält dann weisse Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei 58° schmelzen. Sie sind nach ihren Eigenschaften und den Analysenergebnissen nicht das Formylprodukt des Anthranilsäuremethylesters, sondern das Formiat desselben,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOCH_3\\(2)\,NH_2.HCOOH\end{matrix}.$$

Analysenergebnisse:

I. 0,1728 Grm. Subst. gaben 0,3500 Grm. CO_2 u. 0,0924 Grm. H_2O.
II. 0,2065 Grm. Subst. gaben 13,0 Cm.³ N bei 21° und 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$:	Gefunden: I.	II.
C	54,8	55,2	—
H	5,6	6,0	—
N	7,1	—	7,2 %.

Um den Formylanthranilsäuremethylester zu erhalten, wurde Anthranilsäuremethylester mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure oder einem Gemisch von entwässertem Glycerin und wasserfreier Oxalsäure während 2—3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde in beiden Fällen mit Wasser aufgenommen und die überschüssige Säure mit Natriumbicarbonat neutralisirt. Dann wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterbleibt ein Oel, welches nur ganz allmählich erstarrt und schwach bräunlich gefärbt ist. Das durch Aufstreichen auf den Thonteller von anhaftendem Oele befreite Produkt schmilzt bei 49°—51°. Durch Krystallisation aus nicht zu wenig heissem Ligroïn erhält man es in kugelförmig aggregirten Nädelchen oder derberen Kryställchen, welche bei 54° unzersetzt schmelzen.

Analysenergebnisse:

I. 0,2161 Grm. Subst. gaben 0,4751 Grm. CO_2 u. 0,1032 Grm. H_2O.
II. 0,2123 Grm. Subst. gaben 15,1 Cm.³ N bei 23,5° u. 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_9H_9O_3N$:	Gefunden: I.	II.
C	60,3	60,0	—
H	5,0	5,3	—
N	7,8	—	8,0 %.

Nach dem Diazotiren des Körpers und Kuppeln der entstandenen Diazoverbindung mit Anilin erhält man natürlich den Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester, wie sich leicht nachweisen lässt.

Beim Erwärmen des Formylanthranilsäuremethylesters mit Phosphorpentoxyd tritt Geruch nach Isonitrilen auf zum Zeichen, dass sich unter Eliminirung der Elemente des Wassers wahrscheinlich

Phenylcarbylamin-o-carbonsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOCH_3\\(2)\,NC\end{matrix},$$

gebildet hat. Von einer näheren Untersuchung dieses Körpers ist seiner unliebsamen Eigenschaften wegen abgesehen worden.

Das Formylprodukt des Anthranilsäuremethylesters hat, wie gezeigt worden ist, grosse Neigung, flüssig zu bleiben. Es ist darum nicht zu verwundern, dass es bei dem Erdmann'schen Versuche lediglich als Oel erhalten wird, da es ja hierbei noch mit anderen Stoffen verunreinigt ist.

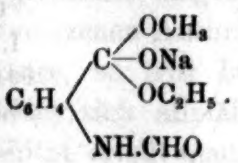
Es erübrigt noch, sich ein Bild zu machen von dem Verlauf der Reaction, welche zur Bildung von Formylanthranilsäureäthylester aus Anthranilsäuremethylester und Ameisensäureäthylester unter Mitwirkung des Natriums führt. Die ungezwungenste Erklärung dürfte folgende sein:

Bei der Formylirung bildet sich Aethylalkohol. Anfangs ist er vielleicht spurenweise im Ameisensäureester vorhanden, später wird er durch die Reaction selbst erzeugt. Der sich bildende

Formylanthranilsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}COOCH_3\\NH.CHO\end{matrix},$$

ist nun nach Claisen befähigt, Natriumäthylat zu addiren unter Bildung eines Körpers folgender Constitution:



Derartige Additionsprodukte pflegen im Allgemeinen sehr unbeständiger Natur zu sein, durch Säuren z. B. wird die entsprechende Säure erzeugt. Bei der grossen Beständigkeit aber, welche nach meinen Erfahrungen die Ester der Anthranilsäure gegenüber verseifenden Mitteln auszeichnet, ist es nicht zu verwundern, wenn sich beim Ansäuern mit Essigsäure in der Kälte nicht die Formylanthranilsäure, sondern ihr Ester regenerirt. Aus dem Additionsprodukt kann sich aber eben so gut der Methylester wie der Aethylester der Formylanthranilsäure bilden; wie man sieht, entstehen in der That beide neben einander. So erklärt sich sehr wohl auch die Entstehung eines Anthranilsäureäthylesterderivates bei Anwendung von Anthranilsäuremethylester.

Der dem Formylanthranilsäureäthylester isomere Acetylanthranilsäuremethylester bildet sich leicht, wenn man Anthranilsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid übergiesst und einige Zeit stehen lässt. Er wird am besten aus Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält dann rein weisse, derbe Krystalle vom Schmelzp. 100°—101°.

Analysenergebnisse:

I. 0,1928 Grm. Subst. gaben 0,4389 Grm. CO_2 u. 0,1051 Grm. H_2O.
II. 0,2417 Grm. Subst. gaben 15,8 Cm.³ N bei 23° und 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$:	Gefunden: I.	II.
C	62,2	62,1	—
H	5,7	6,1	—
N	7,2	—	7,3 %.

H. Erdmann[1]) hat diesen Körper zuerst dargestellt und zwar durch Verestern der Acetylanthranilsäure. Er erhielt ihn aus Alkohol in Form weisser Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

Der

Acetylanthranilsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOC_2H_5\\(2)\,NH.COCH_3\end{matrix},$$

entsteht analog dem Methylester durch Behandeln von Anthranilsäureäthylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Beim

[1]) D.R.P. 113942 und dies. Journ. [2] 63, 388.

Zusammengiessen tritt beträchtliche Temperaturerhöhung ein. Man erhitzt zur Vollendung der Reaction noch ca. $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden und dampft dann zur Entfernung überschüssigen Essigsäureanhydrids mehrmals mit Alkohol auf dem Wasserbade ein. Der flüssige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu feinen Kryställchen, die, auf dem Thonteller von anhaftendem Oel befreit, bei 60°—61° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man den Acetylanthranilsäureäthylester rein in weissen Nadeln oder Prismen, welche bei 64°—65° unzersetzt schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1905 Grm. Substanz gaben 11,8 Cm.³ N bei 23° und 754 Mm. B.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:	Gefunden:
N	6,8	7,0 %.

Endlich habe ich noch den

Benzoylanthranilsäureäthylester,
Benzanilid-o-carbonsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\,COOC_2H_5\\(2)\,NH.CO.C_6H_5\end{matrix},$$

durch Benzoylirung des Anthranilsäureäthylesters nach der Methode von Deninger[1]) dargestellt. Man löst den Ester in Pyridin und setzt die berechnete Menge an Benzoylchlorid allmählich zu, dabei Sorge tragend, dass sich die Reactionsflüssigkeit nicht allzu stark erwärmt. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser. Es scheidet sich hierbei ein Oel ab, welches alsbald erstarrt. Das Rohprodukt schmilzt bei 96°. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man feine, weisse Nadeln, aus Ligroïn derbere, welche bei 98° unzersetzt schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,2327 Grm. Substanz gaben 11,0 Cm.³ N bei 23,5° und 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
N	5,2	5,3 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 479.

Der

Benzoylanthranilsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)COOCH_3\\(2)NH.CO.C_6H_5\end{matrix},$$

bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 100°.

Er ist zuerst von E. u. H. Erdmann[1]) dargestellt und dann von mir[2]) beschrieben worden.

Dresden, am 6. Juli 1901.

Ueber Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile;

von

Herman Decker.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau Abtheilung von Prof. Markownikoff.)

Das Folgende bietet die Zusammenstellung der bis heute gewonnenen Resultate einer Untersuchung, welche den Zweck hatte, durch Darstellung der isomeren Nitrochinolone auf verschiedenen Wegen der herrschenden Verwirrung auf dem Gebiete der Nitrocarbostyrile ein Ende zu machen. Im Anschluss daran wurde die Nitrirung der Alkylchinolone und Nitroalkylchinolone ausgeführt, die interessante Aufschlüsse über die Substitutionsregeln in der Chinolinreihe lieferte.

Es sind nicht weniger als sieben isomere Nitrocarbostyrile von verschiedenen Autoren beschrieben worden, davon nur zwei von bekannter Constitution, während die Theorie überhaupt bloss 6 Nitrocarbostyrile zulässt. Es sprechen aber triftige Gründe dafür, dass die hier aufgezählten 7 Isomeren

---

[1]) Ber. 32, 1216.

[2]) Dies. Journ. [2] 63, 360.

die NO_2-Gruppe alle im Benzolkerne enthalten, also auf vier von der Theorie vorauszusehende zurückgeführt werden müssen.

Es sind dargestellt:

1. (α)[1])-NO_2-Carbostyril, Schmelzp. über 320°; 2. (β)-NO_2-Carbostyril, Schmelzp. 260°, von Friedländer und Lazarus[2]) aus den (α)- und (β)-Nitro-o-Amidozimmtsäuren gewonnen; 3. (γ)-NO_2-Carbostyril[2])[3]), Schmelzp. 280°, durch Nitriren von Carbostyril erhalten; 4. (δ)-Isomeres[4]), Schmelzp. 163°, aus (δ)-Nitro-α-Bromchinolin; 5. (ε)-Isomeres[4])[5]), Schmelzp. 304°, aus (ε)-NO_2-α-Bromchinolin dargestellt und durch Bildung aus dem ana-Nitrochinolin als ana-Derivat von Claus und Setzer[6]) erkannt; 6. (ζ)-NO_2-Carbostyril, Schmelzp. 283°, aus dem (ζ)-NO_2-α-Bromchinolin von Pollitz[4])[5]) gewonnen; 7. o-Nitrocarbostyril von Miller und Kinkelin[7]), Schmelzp. 168°, aus m-Nitro-o-Amidozimmtsäureamid erhalten.

Zuerst habe ich die Darstellung der p- und m-Nitroalkylchinolone aus den Nitranilinen beschrieben, sodann die Ueberführung der (γ)-, (δ)-, (ε)- und (ζ)-Isomeren in Nitroalkylchinolone geschildert, über Versuche der Nitrirung der Chinoliniumalkylsalze zu Nitrochinolonen berichtet und schliesslich die Nitrirung der Alkylchinolone zu Mono- und Trinitroderivaten ausgeführt.

Darstellung der p-Nitroalkylchinolone.

p-Nitrochinolin stellte ich nach der Methode von Knuepel[8]) aus technischem p-Nitroanilin dar. Ich erhielt es, wenn auch nicht in den glänzenden, von Knuepel angegebenen, doch immerhin guten Ausbeuten, und es zeigte den Schmelzp. 149°.

---

[1]) Bemerkung zur Nomenclatur: Ich schreibe die Bezeichnungen (α), (β), (γ) u. s. w., die keine Beziehung zur Stellung der Gruppen haben, sondern lediglich zum Auseinanderhalten der einzelnen Isomeren von unbekannter Stellung dienen, zum Unterschiede von den Buchstaben, die eine Stellung bezeichnen, in Klammern.

[2]) Ann. Chem. 229, 245.

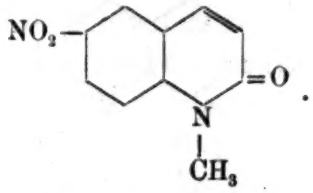
[3]) Koenigs u. Freer, Ber. 18, 2396.

[4]) G. Pollitz, Freiburg 1889. These. Die von P. eingeführten Bezeichnungen (δ), (ε) und (ζ) sind hier beibehalten worden.

[5]) Dies. Journ. [2] 41, 45. [6]) Das. 53, 293.

[7]) Ber. 22, 1711. [8]) Ber. 29, 709.

Das entsprechende Jodmethylat ist von La Coste[1]) bereits beschrieben; seine Lösung in kaltem Wasser giebt genau dieselben Reactionen, die ich seiner Zeit[2]) für das ana-Isomere schilderte und liefert, in verdünnter alkalischer Lösung oxydirt, das erwartete p-Nitro-n-Methyl-α-Chinolon,



Aus heissem Alkohol krystallisirt es in leichten, hellgelben Nädelchen, aus kaltem Benzol in derberen Krystallen; es sublimirt theilweise unzersetzt und schmilzt bei 222°.

Es wurde wie alle im Folgenden beschriebenen Verbindungen mit CuO und Bleisuperoxydvorlage verbrannt.

0,2348 Grm. Subst. gaben 0,5086 Grm. CO_2 und 0,0832 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_5(NO_2)O.N.CH_3$:	Gefunden:
C	58,82	59,05 %
H	3,92	3,93 „.

In gleicher Weise wurde aus p-Nitrochinolinjodäthylat das p-Nitro-n-Aethyl-α-Chinolon mittelst Jodäthyl bereitet. Es bildet, aus kochendem Alkohol krystallisirt, zarte, weniger gut ausgebildete, hellgelbe Nädelchen, aus Benzol erhält man grosse, derbe, gelbe Spiesse. Es sublimirt beinahe unzersetzt und schmilzt bei 183°. Die Analyse dieser Verbindung ist weiter unten bei der Nitrirung des Aethylchinolons angeführt.

Darstellung der m-Nitroalkylchinolone.

m-Nitrochinolin wurde aus m-Nitroanilin in der beschriebenen[3]) Weise rein dargestellt und in das bereits von Claus und Massau[4]) gewonnene Jodmethylat übergeführt, welches etwas hellere (rubinrothe) Färbung als das ana-Isomere

[1]) La Coste, Ber. 16, 669.

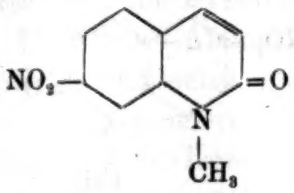
[2]) Dies. Journ. [2] 45, 174. Um weiteren Commentarien meiner Versuche vorzubeugen, will ich gleich hier bemerken, dass ich in der rothen Lösung die Gruppirung C—O—Me annehme, wo Me ein Alkalimetall oder einen Ammoniumrest bedeutet.

[3]) Siehe folgende Abh. „Ueber ana-Nitrochinolin u. s. w."

[4]) Dies. Journ. [2] 48, 172.

besitzt. Beim Verdunsten hinterlässt die wässrige Lösung einen hochrothen Fleck. Das Verhalten gegenüber Natronlauge unterscheidet sich nicht von dem des ana-Isomeren.

Es wurde in das m-Nitro-n-Methyl-α-Chinolon,



übergeführt, das nach Reinigen mit Thierkohle aus warmem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt, in Benzol leicht löslich ist und bei 198°—199° schmilzt.

0,2280 Grm. Subst. gaben 0,4923 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_5(NO_2)ON.CH_3$:	Gefunden:
C	58,82	58,88 %
H	3,92	4,07 „ .

Ich habe diese Verbindung auch aus dem m-Nitrochinolinmethylsulfat, das im offenen Gefäss leicht in wenigen Minuten in farblosen Krystallen zu erhalten ist, gewonnen.

Das homologe Jodäthylat gewann ich durch 5tägiges Erwärmen der Componenten im Rohr auf 100°. Abweichend von der Beschreibung von Claus und Massau fand ich es durchaus in derselben Nuance krystallisirend wie das Jodmethylat. Orangefarbige oder lachsrothe Krystalle habe ich nicht beobachtet. Aus Wasser krystallisirt es in verwachsenen Krystallbüscheln, aus wasserhaltigem Alkohol beim Verdunsten in prachtvollen rubinrothen Nadeln, die mehrere Centimeter lang und einige Millimeter dick werden. 100 Theile Wasser halten bei 20° 7,93 Theile in Lösung.

Es wurde in m-Nitro-n-Aethyl-α-Chinolon übergeführt, das sich aus warmem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 168°—169° ausscheidet.

0,2777 Grm. gaben 0,6104 Grm. CO_2 und 0,1154 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_5(NO_2)O.N.C_2H_5$:	Gefunden:
C	60,55	60,30 %
H	4,59	4,62 „ .

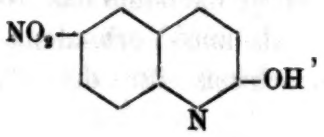
Stellungsnachweis im sog. (γ)-Nitrocarbostyril

(in Gemeinschaft mit N. Kasatkin).

Friedländer und Lazarus[1]) erhielten dieses Nitrocarbostyril beim Behandeln des Carbostyrils mit Salpeterschwefelsäure. Seine Constitution ist von Freer und Koenigs[2]) durch Ueberführung in den Sauerstoffmethyläther, in die Amidoverbindung und schliesslich in die Oxynicotinsäure insoweit geklärt worden, dass der Nachweis geführt war, dass die Nitrogruppe im Benzolkerne steht.[3]) Es war also zu erwarten, dass durch Ueberführung in das entsprechende Nitroäthylchinolon man zu einem der bekannten Isomeren kommen würde. Frisch bereitetes Nitrocarbostyrilnatrium wird scharf getrocknet und mit Benzol und Jodmethyl 4 Stunden lang auf 140° erwärmt. Das sich ausscheidende Jodnatrium wird mit Benzol ausgekocht und die Benzollösungen mit feuchten Kalistückchen von den Resten des Carbostyrils befreit. Beim Verdunsten scheidet sich ein Nitromethylchinolon aus, das, aus Alkohol krystallisirt, den Schmelzp. 222° besitzt und sich in jeder Hinsicht mit dem p-Nitro-n-Methyl-α-Chinolon identisch erwiesen hat.[4])

Jodäthyl liefert auf analoge Weise das oben beschriebene p-Nitro-n-Aethyl-α-Chinolon vom Schmelzp. 183°, und zwar werden beide Verbindungen sofort in so reinem Zustande erhalten, dass das Vorhandensein eines zweiten Isomeren in dem (γ)-Nitrocarbostyril nicht anzunehmen ist.

Es ist durch diese Thatsachen als erwiesen zu betrachten, dass dem sog. (γ)-Nitrocarbostyril von Friedländer die Structur eines p-Nitrocarbostyrils oder 1-Oxy-6-Nitrochinolins,



[1]) Ann. Chem. 229, 245.

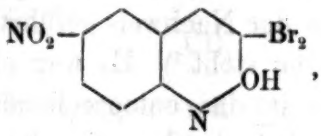
[2]) F. u. K., Ber. 18, 2396.

[3]) Diese Verbindung ist mit dem p-Nitrocarbostyrillactimmethyläther von Koenigs und Freer (Ber. 18, 2396) isomer. Die Carbostyrilsulfonsäure dieser Autoren ist wahrscheinlich auch ein Para-Derivat.

[4]) Miller u. Kinkelin, Ber. 22, 1711, nehmen an, dass die NO_2-Gruppe in den Pyridinkern gegangen ist; offenbar war ihnen die Arbeit von Freer und Koenigs unbekannt.

zukommt und natürlich auch sein Lactimäther und das Amidocarbostyril von Koenigs und Freer Paraderivate sind.

Auf den Umstand, dass die Substitution glatt in der para-Stellung ohne Bildung von Nebenprodukten stattfindet, komme ich später zurück. Hier will ich nur darauf hinweisen, dass darnach das früher von mir dargestellte Nitrobromcarbostyril vom Schmelzp. 308°—310°[1]) die Formel eines 2-Oxy-3-Brom-5-Nitrochinolins,



besitzt.

Darstellung von Alkylchinolonen aus Nitro-α-Bromchinolinen

(in Gemeinschaft mit G. Pollitz).

Im Jahre 1889 hat der eine von uns die Verwandlung der Chinoliniumsalze in Alkylchinolone gefunden und es erschien wünschenswerth, die nach diesem Process zu gewinnenden Nitrochinolone mit dem aus den Nitrocarbostyrilen zu erhaltenden zu vergleichen. Wir fassten den Plan, sowohl das (γ)-Nitrocarbostyril von Friedländer darzustellen[2]), als auch, von dem damals noch unbekannten α-Bromchinolin ausgehend, Nitrobromchinoline zu bereiten, letztere in Nitrocarbostyrile[3]) zu verwandeln und so Material zur Untersuchung zu gewinnen. Umstände verhinderten bis heute die endgültige Ausführung dieses Vorhabens. Unterdessen ist ein Theil dieser Arbeit bereits publicirt worden[4]); nachdem das (ε)-Nitrocarbostyril von Claus und Setzer[5]) als ana-Verbindung erkannt worden, war noch der Stellungsnachweis für die (δ)- und (ζ)-Reihe zu

[1]) Dies. Journ [2] 45, 55.

[2]) Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, dass sich das Carbostyril bereits mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. leicht in der Kälte nitriren lässt.

[3]) Die leichte Ersetzbarkeit des α-Bromatoms durch OH beim Kochen mit concentrirter HCl-Säure war dem einen von uns vom α-β-Dibromchinolin aus bekannt. (Dies. Journ. [2] 45, 53).

[4]) Claus u. Pollitz, Dies. Journ. [2] 41, 42.

[5]) Das. 53, 293.

liefern, zu welchem Zwecke die isomeren Nitro-α-Bromchinoline dargestellt wurden.

(δ)-Nitro-α-Bromchinolin[1]) vom Schmelzpunkt 146° wurde analysirt.

0,2008 Grm. gaben 0,1491 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5NO_2BrN$:	Gefunden:
Br	31,62	31,55 %.

Ebenso wurde eine Brombestimmung des zweiten Isomeren der (ε)-Reihe vom Schmelzp. 111° ausgeführt.

0,1996 Grm. gaben 0,1469 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)BrN$:	Gefunden:
Br	31,62	31,31 %.

Die Bromnitrochinoline wurden durch Kochen mit concentrirter Salzsäure glatt in die entsprechenden Nitrocarbostyrile verwandelt.

Die Ueberführung der Carbostyrile in Nitroalkylchinolone geschieht genau in der beim (γ)-Nitrocarbostyril geschilderten Weise.

(ε)-Nitrocarbostyril[2]) vom Schmelzp. 302° giebt unter diesen Umständen, wie zu erwarten war, die bei 135° und 166° schmelzenden Methyl- und Aethylchinolone. Wir können also die Resultate von Claus nur bestätigen.

Beim (δ)-Nitrocarbostyril (Schmelzp. 163°) hinterlässt die Benzollösung beim Verdunsten Krystalle eines neuen Nitromethylchinolons, das zum Unterschiede von den anderen drei Isomeren unter kochendem Wasser schmilzt und ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt. In Alkohol, Benzol u. s. w. ist es recht leicht löslich. Am schönsten erhält man es aus 50—60 procent. Alkohol in mehrere Centimeter langen, biegsamen Nadeln, die blonden Haarbüscheln ähneln. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt es in kürzeren Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 124°—125°.

---

[1]) Die frühere Angabe von Cl. u. P. (dies. Journ. [2] 41, 44) über den Siedepunkt dieser Verbindung beruht auf einem Irrthum.

[2]) Eine Stickstoffbestimmung des Nitrocarbostyrils wurde ausgeführt. 0,4993 Grm. gaben 0,03698 Grm. N.

	Ber. für $C_9H_5(NO_2)OHN$:	Gefunden:
N	14,74	14,80 %.

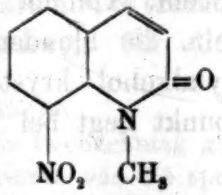
0,2357 Grm. gaben 0,5891 Grm. CO_2 und 0,0901 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_3$:	Gefunden:
C	58,83	58,90 %
H	3,92	4,25 „ .

Man erhält dieses Chinolon weit bequemer in einigen Minuten, wenn man das Nitrocarbostyrilnatriumsalz im Probirgläschen mit einem Ueberschuss von Dimethylsulfat aufkocht und sodann vorsichtig in kleinen Proben mit concentrirter Natronlauge oder Natronstückchen das überschüssige Dimethylsulfat zerlegt, welches in der Kälte ziemlich langsam mit NaOH reagirt, da es sich mit demselben nicht mischt. Dagegen bildet sich sofort aus etwa vorhandenem Nitrocarbostyril das Natriumsalz, das nun mit dem Dimethylsulfat reagirt. Wenn beim erneuten Zusatz von NaOH keine Gelbfärbung mehr eintritt, ist alles Carbostyril verwandelt und das überschüssige Dimethylsulfat kann nun zersetzt werden.

Das (δ)-Nitroäthylchinolon haben wir mit Jodäthyl erhalten. Es ist noch leichter löslich als sein Homologes und krystallisirt in zarten Nädelchen aus verdünntem Methylalkohol, aus concentrirtem in grossen Platten. Der Schmelzpunkt des sublimirten Präparats ist 92°.

Die Schmelzpunkte und Eigenschaften dieser (δ)-Nitroalkylchinolone zeigen, dass sie mit den drei bereits dargestellten Benznitrochinolonen nicht identisch sein können. Es bleibt für sie also bloss die Constitution der vierten unbekannten o-Nitroverbindung übrig, wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, dass die NO_2-Gruppe in den Pyridinkern gegangen ist, was allen bisherigen Erfahrungen widersprechen würde; dem Methylderivat kommt folgende Formel zu:



Nun haben Miller und Kinkelin[1]) das o-Nitrocarbostyril dargestellt und geben für dasselbe den Schmelzp. 168° an. Das (δ)-Nitrocarbostyril vom Schmelzp. 163° muss mit ihm

[1]) Ber. 22, 1711.

identisch sein. Die Schmelzpunktsdifferenz ist nicht ausreichend, um an der Identität der beiden Präparate Zweifel zu erregen, denn es ist zu berücksichtigen, dass die Trennung der drei isomeren Bromnitrochinoline durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol geschah, was keine genügende Garantie für die Isomerenreinheit der Präparate bietet. Dazu kommt noch der Umstand, dass bei Darstellung des (δ)-Methylchinolons sich neben seinen charakteristischen langen Nadeln stets kleinere Aggregate vom Schmelzp. 130°—140° in geringer Menge bilden und dass das (δ)-Methylchinolon leicht um mehrere Grad niedriger schmelzend (121°) erhalten wird. Alles dies spricht dafür, dass das (δ)-Nitrocarbostyril vom Schmelzp. 163° kein vollkommen isomerenfreies Präparat ist und in Folge dessen einen zu niedrigen Schmelzpunkt zeigt.

Es ist auch aus anderen Gründen höchst wahrscheinlich, dass die (δ)-Derivate o-Nitroderivate sind. Es bilden sich nämlich in allen bis heute untersuchten Fällen von Nitrirung der Chinolinderivate zwei Isomeren, die der ana- und ortho-Reihe angehören. Das (ε)-Nitrobromchinolin ist als ana-Derivat erkannt worden, während das (δ)-Nitrocarbostyril eben die theoretisch zu erwartende o-Verbindung darstellt. Zu demselben Schlusse führt auch die Zusammenstellung der Schmelzpunkte der isomeren Carbostyrile und ihrer Lactamäther, aus der zu ersehen ist, dass die Orthoverbindungen stets den niedrigsten Schmelzpunkt besitzen.

Es sind also danach die Verbindungen der (δ)-Reihe als o-Nitro-α-Bromchinolin vom Schmelzp. 146°, das o-Nitrocarbostyril vom Schmelzp. 168° und sein Methyl- und Aethyllactamäther vom Schmelzp. 124°—125° und 92° als o-Nitroalkylchinolone zu bezeichnen.

Die Bildung eines dritten Isomeren, des (ζ)-Nitrobromchinolins vom Schmelzp. 244°, beim Nitriren von α-Bromchinolin ist eine höchst auffallende Thatsache, da, wie bereits erwähnt, bis heute beim Nitriren von Chinolinderivaten immer blos zwei Nitroisomere beobachtet worden sind. Der von Pollitz und Claus angegebene Schmelzpunkt erscheint auch nicht normal, da er bedeutend höher liegt, als für eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu erwarten ist. Es war um so interessanter zu sehen, zu welchen Nitrochinolonen wir von

dem (ζ)-Nitrocarbostyril aus gelangen werden. Dimethylsulfat hatte ein Präparat geliefert, das allerdings die allgemeinen Eigenschaften der Nitromethylchinolone hatte, allein in höchst undeutlicher Weise krystallisirte und unscharfe und wechselnde Schmelzpunkte von 130°—140° zeigte. Wiederholte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln führte uns zu keinem Resultat, wohl aber zur Ueberzeugung, dass hier ein schwer zu trennendes Isomerengemisch vorliegt. Schliesslich gelang es durch partielle Fällung aus warmer Salzsäure mit Wasser das Gemisch ziemlich glatt in das ana-Isomere vom Schmelzp. 165°, das in Lösung bleibt, und das o-Isomere vom Schmelzp. 121° zu trennen, das als über Wasser schmelzende Kruste ausfällt. Zu gleicher Zeit überzeugten wir uns, dass künstlich bereitete Gemische von ana- und o-Isomeren, die ja beide für sich allein ausgezeichnet krystallisiren, ebenfalls solche höchst undeutliche Krystallisationen liefern und durch neutrale organische Lösungsmittel nicht zu trennen sind.

Es ist demnach die ganze (ζ)-Reihe als selbständige Isomere enthaltend bis auf Weiteres zu streichen und überhaupt die Einheitlichkeit des (ζ)-Nitrocarbostyrils vom Schmelzp. 283°, das aus einem Gemisch von o- (Schmelzp. 168°) und ana- (Schmelzp. 304°) Isomeren bestehen kann, sowie die Existenz des (ζ)-Nitrobromchinolins vom Schmelzp. 244° als nicht festgestellt zu betrachten.

Dagegen ist anzunehmen, dass die Nitrirung des α-Bromchinolins in vollkommen normaler Weise unter Bildung von o-(δ) und ana-(ε)-Nitroderivaten verläuft.

Nitrirung von Chinolinalkyliumsalzen.

Ueber die Nitrirung von Chinolinäthyliumnitrat habe ich berichtet.[1]) Seitdem habe ich aus Schwefelsäuredimethylester und Chinolin das Chinolinmethylsulfat bereitet, das äusserst zerfliessliche Nadeln bildet, und in Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur während 24 Stunden sich selbst überlassen wurde. Die Mineralsäuren werden in dem mit Wasser verdünnten Säuregemisch zum grössten Theil neutralisirt, und das in Lösung befindliche Salz des Nitrochinolinmethyliums

[1]) Ber. 33, 2276. S. auch dies. Journ. [2] 53, 100.

mittelst NaOH und Ferricyankalium in das Nitromethylchinolon verwandelt, welches schon nach wenigen Krystallisationen bei 166° schmilzt und sich mit dem ana-Isomeren identisch erweist.

Die Bildung des isomeren o-Nitrokörpers, Schmelp. 124° bis 125°, den ich unterdessen auf anderem, selten beschriebenem Wege gewonnen hatte, und der sehr charakteristisches Krystallisationsvermögen besitzt, habe ich nicht beobachtet. Ich hatte oben Gelegenheit, die Eigenschaften von ana- und o-Nitromethylchinolongemischen kennen zu lernen, und dabei die Erfahrung gemacht, dass sich die reinen Isomeren mit gutem Schmelzpunkte nur sehr schwierig gewinnen lassen. Ich halte es daher für erwiesen, dass sich die o-Isomeren bei dieser Reaction in höchstens sehr untergeordneter Menge bilden können, wahrscheinlich sich aber überhaupt nicht in wahrnehmbarer Menge bilden und die am Stickstoffe stehende Methylgruppe dem Eintritt der NO_2-Gruppe in Orthostellung in derselben[1]) Weise sterische Hinderung entgegensetzt, wie die NO_2-Gruppe in Orthostellung die Bildung der Jodalkylate verhindert.

Nitrirung von n-Methylchinolon.

Wird n-Methylchinolon in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 eingetragen und das sich erwärmende Gemisch einige Zeit auf 50°—60° gehalten, so entsteht nach Zusatz von Wasser ein voluminöser, krystallinischer, hellgelber Niederschlag, der aus Nitrochinolon besteht. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 und Salpeterschwefelsäure reagiren mit Methylchinolon sehr heftig, ja manchmal unter Feuererscheinung, bei guter Kühlung entsteht das Mononitroprodukt nach einigen Minuten. Das Nitromethylchinolon wird aus warmem Alkohol oder Benzol, welch' letzteres ein besseres Lösungsmittel für diesen Körper darstellt, mehrere Male umkrystallisirt und besitzt dann den Schmp. 222°. Es konnte in jeder Beziehung mit dem direct aus p-Nitranilin gewonnenen, im Anfang beschriebenen p-Nitro-n-Methyl-α-Chinolon identificirt werden. Bevor ich auf

[1]) Ber. 33, 2276. S. auch dies. Journ. [2] 53, 100.

diese glatte und theoretisch interessante Bildungsweise eingehe, will ich den weiteren Verlauf der Nitrirung schildern.

Bei längerem Stehen mit Salpeterschwefelsäure oder bei kurzem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entstehen Gemenge von Mono-, Di- und Trinitroderivaten, deren Trennung recht unerquicklich ist, denn obgleich Dinitromethylchinolon in Benzol und Alkohol ganz bedeutend schwerer löslich ist, als die Monoverbindung, so scheint das Dinitroprodukt ebenso wie sein höheres Aethylhomologe stets Monoverbindung mitzureissen. Ich habe daher vorläufig von der Reindarstellung der Diprodukte abgesehen, umsomehr, als die Triderivate durch energische Nitrirung leicht in reinem Zustande gewonnen werden können sowohl aus dem Mono-, als auch aus dem Dinitroderivat.

Das Trinitromethylchinolon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von concentrirten Säuren sehr schwer löslich. Am besten krystallisirt man es aus kochendem Xylol oder Benzol, in denen es in der Wärme etwas löslicher (weniger als 1%), als bei Zimmertemperatur ist und sich in schönen, glänzenden, gelben, an Pikrinsäure erinnernden Nadeln vom Schmelzp. 208°—210° (bei 190° tritt bereits Dunkelfärbung ein) ausscheidet. Beim Verdunsten der Lösungsmittel krystallisirt es in Nadeln, die den soeben erwähnten äusserst ähnlich sehen, aber Krystall-Benzol oder -Xylol enthalten. Beim Liegen an der Luft oder Erwärmen verflüchtigt sich dieses rasch und es hinterbleiben verwitterte Krystalle vom oben angegebenen Schmelzp. 208°—210°. Die Analyse der Verbindung ohne Krystallbenzol ergab:

0,2007 Grm. gaben 0,3017 Grm. CO_2 und 0,0436 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_3(NO_2)_3ONCH_3$:	Gefunden:
C	40,54	40,99 %
H	2,01	2,41 „.

Die Trinitroverbindung wurde ausser aus Chinolon auch aus dem p-Mononitroprodukt, sowohl vom p-Nitrochinolin als auch vom Methylchinolon sich ableitend, dargestellt.

Nitrirung des n-Aethylchinolons.

Die Nitrirung verläuft beim n-Aethylchinolon durchaus analog. Das Mononitroprodukt vom Schmelzp. 183° ist mit dem oben beschriebenen aus Nitrocarbostyril und p-Nitro-

chinolin dargestelltem p-Nitro-n-Aethyl-α-Chinolon identisch.

0,4392 Grm. gaben 0,9706 Grm. CO_2 und 0,1766 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_5NO_2ONC_2H_5$:	Gefunden:
C	60,55	60,27 %
H	4,53	4,47 „ .

Ueber das Dinitroäthylchinolon, das schwer rein zu erhalten ist, werde ich gelegentlich der Nitrirung von ana-, m- und o-Nitroalkylchinolonen berichten.

Das Trinitroäthylchinolon entsteht beim energischen Nitriren in der Wärme sowohl des Aethylchinolons, als auch seines Mono- und Dinitroderivates. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in Form eines zarten Krystallpulvers, aus kochendem Benzol oder Xylol in kleinen, derben, an der Gefässwand sich ausscheidenden Kryställchen von dunkelgelber Farbe.[1]) Ein Präparat vom Schmelzp. 224° aus Toluol wurde analysirt.

0,2223 Grm. gaben 0,3578 Grm. CO_2.

	Ber. für $C_9H_3(NO_2)_3O.N.C_2H_5$:	Gefunden:
C	42,89	42,95 %.

Die Trinitroalkylchinolone lösen sich in Natronlauge beim Erwärmen mit rother Farbe, sie gleichen darin den Trinitrobenzolen.

Zur Theorie der Nitrirung der Chinolone.

Die Nitrirung verläuft also bei den n-Alkylchinolonen durchaus wie bei dem Carbostyril; erstens bedeutend leichter, als bei den Chinolinen und zweitens unter Orientirung der NO_2-Gruppe in die Parastellung. Es ist nicht zu leugnen, dass dies für die Chinolonformel des Carbostyrils spräche, wenn wir nicht, vielleicht mit Unrecht, für Salze der Chinolone die Oxyformel annehmen

[1]) Stets ohne Krystallkohlenwasserstoff. Ich bin im Zweifel, ob in diesem Körper die NO_2-Gruppen dieselben Stellungen einnehmen, wie im Methylderivat, denn ich erhielt unter nicht näher bestimmten Bedingungen ein Trinitroäthylderivat vom Schmelzp. 173°, das mit und ohne Benzol krystallisirt und im Habitus dem Trinitromethylchinolon viel ähnlicher sieht, als der Körper vom Schmelzp. 224°.

und in sauren Lösungen so wie so die Lactamäther und Carbostyril von dieser Formel ableiten würden.

Ich habe bereits früher[1]) darauf hingewiesen, dass in den Substitutionsvorgängen das im Ringe stehende ≡N-Atom in saurer Lösung den Werth einer ≡C—NO_2-Gruppe besitzt. Das Chinolin zeigt in der That weitgehende Analogie mit einem in α-Stellung durch stark negative Gruppe substituirten Naphthalin. In unserem Falle tritt zum ersten Male dieser Parallelismus auch bei den β-Oxyderivaten zu Tage, indem die Nitrirung der Chinolone analog der Nitrirung des 1-Nitro-2-Oxynaphthalins zu verlaufen scheint. Es ist von Claus festgestellt worden, dass die Bromirung des Carbostyrils und der n-Alkylchinolone regelmässig in der γ-Stellung stattfindet; es kann dies gegenüber dem Verhalten der Chinolone beim Nitriren kein Aufsehen erregen, da gerade wie beim Naphthalin offenbar der Bromirung eine Addition an den Kohlenstoff vorangeht, die Substitution also in diesem Falle das Resultat eines ziemlich complicirten Processes wird und für die endgültige Stellung des Broms hauptsächlich die Regeln in Betracht kommen, nach denen die Additionsprodukte Bromwasserstoff abspalten; es hat also die Bromirung der Carbostyrile anscheinend mit directen Substitutionsprocessen wenig gemein. Ich komme auf diesen Gegenstand zurück.

Nitrirung der m-Nitroalkylchinolone.

m-Nitromethylchinolon lässt sich glatt in ein Trinitroderivat durch mehrstündiges Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) auf dem Wasserbade verwandeln. Versetzt man das heisse Nitrirungsgemisch mit dem halben bis gleichen Vol. Wasser und lässt langsam erkalten, so scheiden sich prachtvolle grosse, orangegelbe, messbare Krystalle des m-Trinitro-n-Methylchinolons aus, die auf der Thonplatte beinahe vollkommen von Salpetersäure befreit werden können und den Schmelzp. 249° besitzen. Beim Erwärmen tritt schon bei 200° langsam, höher schneller Sinterung und Ausscheidung von dunkelgelb gefärbten flüchtigen Substanzen ein, die den in der Flüssigkeit befindlichen Theil der Capillarröhre färben.

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 55.

Die Analyse der bei 120° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2097 Grm. gaben 0,3110 Grm. CO_2 und 0,0393 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_4O_7$:	Gefunden:
C	40,54	40,44 %
H	2,04	2,09 „ .

In Benzol und Toluol ist die Verbindung sehr schwer löslich und bis heute habe ich sie stets ohne Krystallkohlenwasserstoffe erhalten. Ich erhielt 50% der theoretischen Ausbeute an Trinitroverbindung.

Das bei weitem bessere Krystallisationsmittel für die Trinitrochinolone ist concentrirte Salpetersäure.

Das m-Nitroäthylchinolon verhält sich seinem Homologen bei der Nitrirung durchaus analog und liefert das m-Trinitro-n-Aethylchinolon, das aus Salpetersäure in prächtigen, messbaren, zusammengewachsenen Tafeln vom Schmelzp. 237° krystallisirt. Aus Toluol scheidet es sich in Nadeln, die Krystallkohlenwasserstoff enthalten, aus. Dieselben verwittern sehr leicht und zeigen denselben Schmelzpunkt; sie wurden auf 120° bis zum constanten Gewicht erwärmt und verbrannt.

	Berechnet für $C_{11}H_8N_4O_7$:	Gefunden:	
C	42,89	42,72	43,15 %
H	2,60	2,95	2,64 „ .

Beim langsamen Erwärmen über 200° tritt Zersetzung wie beim Homologen ein. Das para-Trinitroisomere, das aus concentrirter Salpetersäure in hellgelben weichen Blättchen vom Schmelzp. 224° krystallirt, zeigt diese Erscheinung nicht, es verfärbt sich kaum beim Schmelzen, lässt sich auf 240° erwärmen, ohne sich zu zersetzen, und schmilzt nach Abkühlen wiederum richtig.

Ein zweites Isomeres wurde beim Nitriren der m-Nitrochinolone nicht beobachtet, im Gegensatze zu dem der ana-Isomeren, über das ich demnächst berichten werde. — Die m-Trinitroäthylchinolone lösen sich in warmer Alkalilauge mit orangerother Farbe, die bald in Dunkelbraun übergeht.

Darstellung des m-Nitrocarbostyrils.

Von den 4 isomeren Benznitrocarbostyrilen ist nun blos noch das meta-Isomere nicht bekannt. Um zu demselben zu

gelangen, ging ich vom m-Nitrochinolin aus und bearbeitete es mit unterchloriger Säure. Das entstehende weisse Additionsprodukt wurde nicht weiter untersucht und direct durch Kochen mit 5 % Natronlauge zersetzt; aus der hochgelben heissen Lösung wurde das m-Nitrocarbostyrilnatrium durch Zusatz von festem NaOH als in concentrirter Alkalilauge unlösliches Salz in Form von goldgelben, glänzenden, weichen, langen Nadeln gefällt, auf einem Leinenfilter gesammelt und auf der Thonplatte getrocknet. Beim Erwärmen auf 120° verliert es Krystallwasser und nimmt eine orangerothe Färbung an; an feuchter Luft oder beim Zusammenbringen mit Wasser geht das Salz wiederum in die gelbe wasserhaltige Modification über. In Wasser, das einige Procent NaOH enthält, ist es in der Wärme ziemlich löslich, und man benutzt mit Vortheil diese Lösung, um durch theilweises Abstumpfen in der Wärme das Nitrocarbostyril krystallinisch ausfällen zu lassen.

m-Nitrocarbostyril ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Benzol löst es kaum. (In 100 Theilen bei 30° 0,001 Theil.)

Aus der etwa 1000fachen Menge Amylalkohols wurde es umkrystallisirt und so in glänzenden, am Glase haftenden, zerbrechlichen, hellgelben Nadeln erhalten. Es sublimirt theilweise unzersetzt; bei 320° fängt es an sich dunkel zu färben und schmilzt bei ca. 340°; höher erhitzt verbrennt es, ohne zu verpuffen.

0,2151 Grm. gaben 0,0681 Grm. H_2O und 0,4509 Grm. CO_2.

	Ber. für $C_9H_5(OH)(NO_2)N$:	Gefunden:
C	56,85	57,16 %
H	3,16	3,51 „.

Es ist dieser Körper also die Stammsubstanz der oben beschriebenen m-NO_2-n-Alkylchinolone.

Constitution der (α)- und (β)-Nitrocarbostyrile.

Friedländer und Lazarus[1]) erhielten beim Nitriren von o-Amidozimmtsäure zwei Mononitroderivate, von denen sich die in Frage stehenden Nitrocarbostyrile ableiten. Da die Nitrirung von Friedländer und Lazarus in stark saurer Lösung vorgenommen wurde, ist von vorne herein hauptsächlich

[1]) Ann. Chem. 229, 242.

die Bildung der (2)-Amido-(4)-Nitro-(1)-Zimmtsäure zu erwarten, welche beim Ringschlusse das soeben beschriebene m-Nitrocarbostyril liefern müsste.

In der That stimmen die Eigenschaften des (α)-Nitrocarbostyrils durchaus zu denjenigen des von mir dargestellten m-Isomeren und es ist wohl nicht an der Thatsache zu zweifeln, dass Friedländer und Lazarus eben diesen Körper bereits in den Händen gehabt haben. (Friedländer und Lazarus theilen keine Analyse ihres Präparates mit.)

Darnach ist auch für die (α)-^{4}Nitro-o-^{2}Amido^{1}zimmtsäure vom Schmelzp. 240° die durch die übergedruckten Zahlen bezeichnete Structur anzunehmen.

Was nun das (β)-Nitrocarbostyril anbetrifft, so ist aus der unten folgenden Zusammenstellung zu ersehen, dass es seinem Schmelzpunkt (260°) nach mit keinem der vier nunmehr bekannten Benznitrocarbostyrile identisch sein kann, und es bleibt blos übrig, es entweder für p-NO_2-Carbostyril[1]), das durch Beimengung von Isomeren einen um 20° zu niedrigen Schmelzpunkt zeigt, anzusehen, oder anzunehmen, dass bei der Nitrirung von o-Amidozimmtsäure die NO_2-Gruppe in die Seitenkette gegangen ist, also dem (β)-Isomeren die Formel eines β- oder γ-Nitrocarbostyrils zukäme.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte der isomeren Nitro-Carbostyrile und -Chinolone.

Es sind nunmehr alle 4 Benznitrocarbostyrile und die sich von ihnen ableitenden Methyl- und Aethylchinolone dargestellt und finden in folgender Tabelle Platz.

	ortho NO_2	meta NO_2	para NO_2	ana NO_2
Carbostyrile	168°	340°	280°	304°
Methylchinolone . . .	124°	199°	222°	167°
Aethylchinolone . . .	93°	168°	183°	135°

Die Methylchinolone schmelzen also durchgehend höher als die Aethylderivate.

Moskau, Juni 1901.

[1]) Es würde für die (β)-Nitroamidozimmtsäure von Fr. u. L. daraus die Constitution (5)NO_2(2)NH_2(1)CH:CHCOOH folgen, die für dieselbe nicht unwahrscheinlich ist. Siehe auch Miller u. Kinkelin a. a. O.

Ueber die isomeren Isobutylenchlorhydrine und die Zersetzung der gemischten Aether durch Halogenwasserstoff;

von

Arthur Michael.

Vor 30 Jahren entspann sich eine Controverse zwischen Markownikoff[1]) und Henry[2]) betreffend die Constitution des durch Addition von unterchloriger Säure zu Propylen gebildeten Propylenchlorhydrins. Ersterer glaubte die Bildung von $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ bewiesen zu haben, während letzterer meinte, dass nach seinen Versuchen die Constitution $H_3C—CHCl—CH_2OH$ sicher sei. Erlenmeyer[3]) suchte, ohne neue Versuche anzustellen, diesen Meinungsunterschied durch die Annahme zu erklären, dass es sich um ein Gemenge der isomeren Propylenchlorhydrine handelte, die in wechselnden Mengen je nach den Bedingungen gebildet werden. Henry habe mehr vom primären Carbinolderivate in dem von ihm untersuchten Gemische gehabt, als Markownikoff; auch meinte er, dass das Oxydationsmittel auf die Resultate der Oxydation von Einfluss sein konnte, indem die von Markownikoff angewandte Chromsäure das eine, und die von Henry benutzte Salpetersäure das andere Chlorhydrin zerstörte.

Dieses Problem blieb bis vor $1^1/_2$ Jahren unentschieden, als V. L. Leighton und ich[4]) nachwiesen, dass die Reaction so gut wie vollständig mit der Bildung von $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ vor sich geht, indem wir nicht allein zeigten, dass Henry in Betreff der Entstehung von α-Chlorpropionsäure bei der Oxydation des Produkts im Irrthum war, sondern auch neue Methoden zur Lösung der Frage in Betracht zogen, welche Resultate ergaben, die sämmtlich zu Gunsten der Markownikoff'schen Auffassung ausfielen. Die Annahme lag nun nahe, dass, wenn unterchlorige Säure zu irgend einem Monalkylalkylen addirt wird, das so gebildete Chlorhydrin immer das Hydroxyl an den wasserstoffärmsten der früher ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden enthält; indessen fand sich sich eine einzige Ausnahme zu einer solchen Regel in der vor 34 Jahren gemachten Angabe von Butlerow[5]) vor, nach welcher $(H_3C)_2=CCl—CH_2OH$ aus Isobutylen entstehen solle. 10 Jahre später hat Henry[6]) dieses Isobutylenchlorhydrin mit

---

[1]) Ann. Chem. **153**, 251; Compt. rend. **79**, 1203 u. 1258.
[2]) Compt. rend. **81**, 668, 728 u. 776; **82**, 1266 u. 1390.
[3]) Lehrb. I, 521. [4]) Dies. Journ. [2] **60**, 454.
[5]) Ann Chem. **144**, 25. [6]) Bull. **26**, 24.

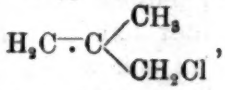
Salpetersäure oxydirt und, da er die Bildung von α-Chlorisobuttersäure angab, meinte er, dass diese Additionsweise bei den Alkylenen allgemein sei, daher das Halogen stets an das wasserstoffärmste der ungesättigten Kohlenstoffatome trete. Nach unserer Untersuchung mit Propylen war dieser Satz offenbar unhaltbar und, obwohl die Constitution des Isobutylenchlorhydrins zweifelhaft erschien, so wollten wir doch die Angaben von Butlerow und Henry ohne experimentelle Beweise nicht bezweifeln. Wir[1]) haben daher nachdrücklich hervorgehoben, dass wir mit einer neuen Untersuchung der Reaction beschäftigt waren, die nun schon seit 1 Jahre fertig vorliegt, aber bisher zurückgehalten wurde, um die erhaltenen Resultate im Zusammenhang mit verwandten, aber noch nicht vollendeten Versuchen zu veröffentlichen. Auch hielten wir es nicht für nöthig, mit der Sache zu eilen, da es uns kaum glaublich schien, dass in Anbetracht der vorliegenden Verhältnisse ein anderer Chemiker so wenig Taktgefühl zeigen würde, um uns absichtlich mit dieser Untersuchung vorzukommen, jedenfalls nicht ohne vorher sich mit uns darüber zu verständigen. Herr K. Krassuski scheint eine andere Meinung in Betreff der in der Wissenschaft üblichen ethischen Verpflichtungen zu haben, denn in dem uns soeben zugegangenen Hefte des Central-Blattes[2]) befindet sich ein Referat über seine Arbeit über die Unterchlorigsäureaddition zu Aethylenkohlenwasserstoffen, und unter Anderem wird nicht nur über die Addition zu Isobutylen berichtet, sondern die Constitution des so gebildeten Chlorhydrins wird nach den zuerst von uns angewandten Methoden ermittelt. Der Sachverhalt ist daher, dass wir die Untersuchung eines seit 30 Jahren in Zweifel stehenden Problems angefangen haben, und dass durch unsere Bemühungen der Weg angegeben ist, Klarheit auf diesem Gebiete zu schaffen. Nun kommt Herr Krassuski zum Vorschein und, obwohl er mit unserer Untersuchung bekannt war, handelt er, als ob wir nicht nur kein Recht hätten, unsere Versuche ohne Störung fortzusetzen, sondern er bearbeitet gerade die einzige Reaction, die wir uns ausdrücklich vorbehalten hatten.

Reines Isobutylen[3]) wurde mit einer 2—3procent. Unterchlorigsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, und die Addition war schon nach einstündigem Stehen vollendet. Nach Fractionirung des Reactionsproduktes erhielten wir 63% der Theorie an Chlorhydrin, welches von 128°—129° siedete, und dessen spec. Gew. bei 20° gleich 1,0663 war. Durch

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 465 (Fussnotiz). [2]) 72, I, 995.

[3]) Die folgenden Versuche mit Isobutylen und über die Addition von Salzsäure zu Isobutylenoxyd wurden gemeinschaftlich mit Herrn V. L. Leighton ausgeführt.

Erhitzen des Chlorhydrins mit wasserfreier Oxalsäure kann man eine Wasserabspaltung bewirken, indessen erfolgt dieselbe glatter und vollständiger beim Erwärmen des Chlorhydrins mit Phosphorsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Man erhält auf diese Weise etwa 80% der theoretischen Menge eines zwischen 67°—70° siedenden Gemisches von zwei Chlorisobutylenen, welche nur aus einem Isobutylenchlorhydrin von der Constitution $(H_3C)_2=COH—CH_2Cl$, entstehen können. Nach Krassuski [1]) enthält dieses Gemisch 78% der Theorie an



und $(H_3C)_2=C-CHCl$ als Nebenprodukt. Aus dem Referat ergiebt sich indessen nicht, auf welche Weise Krassuski diese Angaben bewiesen haben will; es scheint aber, dass er die Chlorisobutylene als identisch mit den Körpern hält, die Scheschukow [2]) bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutylen erhalten haben will, und im Falle Krassuski die von dem letzteren Chemiker angegebenen Eigenschaften zur Entscheidung der Frage in Anwendung brachte, so liegt seiner Methode ein principieller Fehler zu Grunde. Nach Scheschukow soll $(H_3C)_2=C-CHCl$ beim Erhitzen mit Wasser glatt in Isobutylaldehyd übergehen, während das isomere Chlorid nicht verändert werde. Obwohl die erste Angabe allgemein stillschweigend angenommen wird, konnte das sym. Dimethylchloräthylen unmöglich eine solche Zersetzbarkeit aufweisen, denn nicht nur bleiben analoge Halogenäthylene unter solchen Bedingungen unverändert, sondern auch das aus Isobutylendibromid dargestellte sym. Dimethylbromäthylen ist ein sehr stabiler Körper, welcher weder von Ammoniak, noch von Kalilauge angegriffen wird. Um aber sicher über diese Frage zu sein, hatten wir das von Oeconomides [3]) durch Erhitzen von Isobutylidenchlorid mit alkoholischem Natron dargestellte sym. Dimethylchloräthylen auf gleiche Weise wieder gewonnen und fanden, dass es nicht nur von Wasser bei 100° nicht angegriffen wird, sondern dass es selbst mit alkoholischem Kali auf 100° erhitzt werden kann, ohne mehr als spurenweise zersetzt zu werden. Man konnte daher eine annähernde Bestimmung der Bildungsverhältnisse von den Chlorisobutylenen in ähnlicher Weise ausführen, wie wir es bei den Chlorpropylenen aus Propylenchlorhydrin gethan haben. Durch Erhitzen des Chlorisobutylengemisches mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali (4 Stunden lang auf 100°) werden 10,1% Chlor abgespalten. Der unangegriffene Theil des Chlorisobutylens wird zurückgewonnen — man

[1]) A. a. O. 72, I, 996. [2]) Ber. 16, 1869; 17, 412, Ref.
[3]) Bull. soc. chim. 35, 498.

erhält etwa drei Viertel des angewandten Oels zurück — und dasselbe abermals der gleichen Behandlung unterworfen, giebt nun nur 0,4% Chlor ab, welches man als Zersetzungsfactor für das sym. Dimethylchloräthylen ansehen darf. Es kann daher das aus dem Isobutylenchlorhydrin gewonnene Gemisch von Chlorisobutylenen höchstens 25% des primären Chlorids enthalten, und die Angabe Krassuski's, dass 78% an dieser Verbindung gebildet werden, beruht sicherlich auf einem Irrthum.

Es liegt daher jetzt keine Ausnahme von folgender Regel vor: Die Unterchlorigesäureaddition zu einem Mono-Alkyläthylen führt zu einem Alkylenchlorhydrin, welches das Halogen an das wasserstoffreichste der früher ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden enthält.[1])

Durch Einleitung von Salzsäure in eine gut abgekühlte, ätherische Lösung von Isobutylenoxyd entsteht in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie ein zwischen 127°—130° siedendes Isobutylenchlorhydrin, welchem bei 20° das spec. Gew. 1,0587 zukommt. Diese Verbindung zeigt sich in ihrem Verhalten auffallend verschieden von dem Chlorhydrin aus Isobutylen, da es nach kurzem Erhitzen mit wässrigem Natriumcarbonat sowie Kaliumacetat, oder bei längerem Stehen mit Wasser, Isobutyraldehyd in beträchtlicher Menge liefert, während aus dem Isomeren bei gleicher Behandlung nur Spuren vom Aldehyd entstehen. Bei der Zersetzung des Chlorhydrins aus Isobutylenoxyd mit Wasser oder mit Natriumcarbonat werden nur 11% Chlor frei, und da dasselbe 32% an Halogen enthält, so verhält sich das genannte Produkt, als ob es aus einem Gemisch von etwa einem Theil $(H_3C)_2{=}CCl{-}CH_2OH$ und zwei Theilen $(H_3C)_2{=}COH{-}CH_2Cl$ bestände. Dass in der That ein solches Verhältniss besteht, wird weiter durch Zersetzung des Produkts mit Phosphorsäureanhydrid bewiesen, da 5 Grm. des Chlorhydrins nur 2,2 Grm. vom Chlorisobutylengemisch lieferten, während, wenn dasselbe ganz aus $(H_3C)_2{=}COH{-}CH_2Cl$ bestände, 3,3 Grm. hätten entstehen sollen. Die Thatsache, dass Isobutylenchlorhydrin aus Isobutylen nur Spuren von Butyraldehyd liefert, ist ein einwandsfreier Beweis, dass die Addition von Unterchlorigsäure fast ausschliesslich zur Bildung von $(H_3C)_2{=}COH{-}CH_2Cl$ führt, und es ist uns auch nicht gelungen, die von Henry[2]) angeführte angebliche Bil-

---

[1]) Indem die Säure als ein Elektrolyt in Wirkung kommt, bildet sich wohl, dem positiv-negativen Additionsgesetz gemäss, zunächst ein sekundäres oder tertiäres, unbeständiges Alkylhypochlorit, das sich im Entstehungsmoment in Chlorhydrin umlagert. (Vgl. dies. Journ. [2] 60, 464).

[2]) Bull. 26, 24.

dung von α-Chlorisobuttersäure bei der Salpetersäureoxydation desselben zu bestätigen.

Nach Silva[1]) und Lippert[2]) ist folgende Regel gültig: „Wird ein gemischter Aether durch einen Halogenwasserstoff in Alkohol und Alkylhaloïd gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit den kleineren der beiden Radicalen.“ Es wurde schon früher[3]) darauf hingewiesen, dass in den Fällen, wo die Alkyle des gemischten Aethers grössere Radicale, als Methyl, darstellen, ein solcher Satz nicht ein richtiges Bild der Zersetzung geben kann, sondern dass dem Vertheilungsprincip[4]) gemäss ein Gemisch von Alkylhaloïden und Alkoholen gebildet werden muss.

Zur Entscheidung der Frage[5]) wurde Aethylpropyläther kalt mit trockenem Jodwasserstoff gesättigt, wobei die Säure gerade das molekulare Verhältniss aufgenommen hat, und das Produkt im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Das gebildete Alkyljodid wurde abgetrennt, mit etwas Phosphorsäureanhydrid behandelt, um hartnäckig anhaftende Spuren von Alkohol zu entfernen, und dann mit Anwendung einer Hempel'schen Säule fractionirt. Man erkannte leicht, dass es sich um ein Gemisch von Aethyljodid und Propyljodid handelte, denn der Siedepunkt des Oels stieg allmählich von 66° bis zu 101°. Nach mehrmaliger Fractionirung gelang es, eine zwischen 100° bis 101° siedende Portion aus dem Gemische zu isoliren, deren Jodgehalt dem des Propyljodids ziemlich nahe lag. Da selbst eine annähernde Trennung der Jodide nicht gelang, so konnte man nichts Sicheres über das relative Bildungsverhältniss derselben auf diese Weise ermitteln; es scheint aber, als ob wenigstens zweimal so viel Aethyljodid als Propyljodid gebildet wird. Nach Silva wird Propylisopropyläther von Jodwasserstoff unter Bildung nur von Isopropyljodid zerlegt; es sollte aber, dem Vertheilungsprincip gemäss, in diesem Fall ein Gemisch von Propyl- und Isopropyljodid entstehen, und wir haben daher den Versuch wiederholt. Schon der Siedepunkt (88°—101°) des erhaltenen Jodids zeigte an, dass es sich um ein Gemisch handelte, und da eine Trennung der beiden Jodide durch Fractionirung nicht ausführbar ist, so haben

---

[1]) Ann. Chim. [5] 7, 429. [2]) Ann. Chem. 276, 196.
[3]) Michael, dies. Journ. [2] 60, 422. [4]) Das. 341.
[5]) Die folgenden Versuche sind gemeinschaftlich mit Hrn. F. D. Wilson ausgearbeitet. Mit diesem Herrn habe ich auch die von Domac (Monatsh. 2, 309) beschriebene Addition von unterchloriger Säure zu Hexylen wiederholt. Nach unserer Erfahrung hat Domac seine Versuche mit einem unreinen Hexylenchlorhydrin ausgeführt, und es ist uns auch nicht gelungen, das Chlorhydrin nach seiner Vorschrift in Methylbutylcarbinol überzuführen. Wir werden später über diese Versuche berichten.

wir das Gemisch durch längeres Erhitzen mit Wasser in Carbinole übergeführt und dieselben sorgfältig oxydirt. Vermittelst der Phenylhydrazintrennungsmethode[1]) wurde nun nachgewiesen, dass auf diese Weise ein Gemisch von Aceton und Propylaldehyd gebildet wird, woraus sich die Unrichtigkeit der Silva'schen Angabe ergiebt.

Es ist die Silva-Lippert'sche Regel in vollem Maasse selbst nicht bei solchen gemischten Aethern gültig, wenn es sich um den Unterschied zwischen Methyl und einem höheren primären Alkyl handelt, denn es gelang uns, die Entstehung von Propyljodid bei der Zerspaltung von Methylpropyläther nachzuweisen; allerdings trat die Menge desselben im Verhältniss zum dabei gebildeten Methyljodid sehr zurück.

Propylenoxyd verbindet sich mit Salzsäure zu $H_3C—CHOH—CH_2Cl$; es ist aber schon früher[2]) darauf hingewiesen worden, dass man vom theoretischen Standpunkt aus nicht berechtigt ist, diese Additionsweise als gültig für alle Alkylenoxyde anzunehmen, da sich die organischen Oxyde, je nach dem Charakter der betreffenden Radicale, in ihrem Verhalten den Oxyden von stark negativen bis zu stark positiven Elementen anreihen und daher in ihrem Verhalten gegen Wasser und Halogensäure entsprechend reagiren.[3])

Bei der Zerlegung von Methyläthyläther vermittelst Jodwasserstoffsäure handelt es sich hauptsächlich um zwei Verwandtschaftsfactoren: erstens die grössere Haftenergie des Aethyls als die des Methyls an Sauerstoff, und zweitens die

---

[1]) Michael, dies. Journ. [2] **45**, 588.

[2]) Das. [2] **60**, 423, Fussnotiz 4.

[3]) Daselbst. „Wie sich die anorganischen Säureanhydride leicht und unter Wärmeentwicklung mit Wasser verbinden, so verhalten sich die organischen einbasischen Säureanhydride der niederen Reihen so wie die Glycidsäure; mit Zunahme der Positivität des Kohlenstoffatoms nimmt die Beständigkeit bei organischen Oxyden zu, gerade wie sich bei den Elementen die Oxyde von den Grenzurstoffen gegen Wasser stabil verhalten. Aus der schönen Untersuchung von Eltekow (Ber. **16**, 395) geht hervor, dass bei genügender Positivität des Kohlenstoffs, wie dies bei Oxyden der Fall ist, die ein tertiäres Kohlenwasserstoffradical enthalten, wieder leicht eine Wasseraufnahme stattfindet, und zwar um so leichter und mit zunehmender Wärmeentbindung, je relativ positiver die an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffe sind. Genau dieses Verhältniss kommt bekanntlich bei den metallischen Oxyden zum Vorschein. Da sich die metallischen weit leichter als die nichtmetallischen Oxyde, und unter bedeutenderer Entropievermehrung mit Halogenwasserstoffen verbinden, so ist es keineswegs unwahrscheinlich, dass z. B. Isobutylenoxyd und Salzsäure sich zu $(H_3C)_2=CCl—CH_2OH$ verbinden. Ist diese Ansicht richtig, so sollten sich die tertiären Carbinole leichter als die primären oder sekundären derselben Reihe mit Halogenwasserstoff direct umsetzen, und die oben besprochene Zersetzung des Aethyltrimethylcarbonäthers wäre daher ohne Annahme einer vorherigen Bildung von Isobutylen verständlich."

bedeutendere Affinität des Aethyls zu Jod. Der Unterschied in der Verwandtschaft von Methyl und Aethyl zu Jod, obwohl er ziemlich bedeutend ist, reicht nicht aus, um zu verhindern, dass die Spaltung des Aethers an der lockersten Stelle, daher zwischen Methyl und Sauerstoff, vor sich geht. Ersetzt man Aethyl in diesem Aether durch ein so positives Alkyl, dass die negative chemische Energie des Sauerstoffatoms nicht ausreicht, um die Alkyle zu neutralisiren, so muss, da Jod bedeutend mehr negative Energie als Sauerstoff besitzt, eine bemerkbar grössere Tendenz der Zerlegung in der Richtung der Bildung von Alkyljodid und Methylalkohol vorherrschen. Es ist allerdings Erfahrungssache, bei welchem Alkyl sich der Umschlag in dem Reactionsvorgang sehr deutlich bemerkbar mache, ausgehend aber von der Thatsache, dass beim Methylpropyläther nur wenig Propyljodid gebildet wird, so konnte man vom Standpunkt der Theorie aus sicher schliessen, dass der Umschlag nicht sehr bedeutend wird, wenn man Propyl durch irgend welches primäres Alkyl ersetzt, dass aber beim Ersetzen desselben durch ein sekundäres Alkyl die Reactionsumkehrung bemerklich hervortreten werde. Ersetzt man aber das Propyl durch ein tertiäres Alkyl, ein Radical, das in seinem positiven Einfluss fast einem stark metallischen Metallatom vergleichbar ist, so muss sich ein solcher Aether gegen Jodwasserstoff analog dem Natriummethylat verhalten, und er wird zum grössten Theile unter Bildung von tertiärem Alkyljodid und Methylalkohol zerfallen.[1])

Ein symmetrisches Dialkyläthylenoxyd enthält allerdings ein an Sauerstoff gebundenes, tertiäres Radical; dasselbe steht deshalb an Positivität einem tertiären Alkyl nicht unbedeutend nach, da eine von den drei Kohlenwasserstoffgruppen direct an Sauerstoff gebunden ist. Man darf daher in diesem Falle theoretisch erwarten, dass sich ein Gemisch der beiden möglichen Halogenhydrine bilden werde, und, wie oben angegeben wurde, kommt in der That dieses Verhältniss beim Isobutylenoxyd zum Vorschein.[2]) Analog ist die so gut wie ausschliessliche Bildung von $H_3C—CHOH—CH_2Cl$ aus Propylenoxyd[3]) zu erklären; es wird nämlich die Positivität des sekundären, an Sauerstoff direct gebundenen Alkyls durch dieses Element herabgerückt. Auf Grund der angeführten und schon früher bekannten Verhältnisse lässt sich die Wirkungsweise von

[1]) Mamontoff, Centralbl. 68, II, 409.

[2]) Durch diesen Versuch wird es sehr wahrscheinlich, dass Methyltrimethylcarbonäther mit Jodwasserstoff ohne vorherige Bildung von Isobutylen in tertiäres Butyljodid und Methylalkohol direct zerfällt.

[3]) Michael, dies. Journ. [2] 60, 423. Es ist mir nicht gelungen, die Gegenwart von $H_3C—CHCl—CH_2OH$ im Additionsprodukt nachzuweisen.

Halogenwasserstoff auf gemischte Aether und auf Alkylenoxyde durch folgende Gesetze darstellen:

I. Ist im Aether ein primäres Alkyl und ein an Sauerstoff gebundenes Methyl vorhanden, so bilden sich Methylhalogen und Alkylalkohol in weit vorwiegendem Verhältnisse. Enthält aber der Aether neben Methyl ein tertiäres Alkyl, so entstehen, wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Alkylhalogen.

II. Kommen im Aether zwei primäre, sekundäre oder zwei solche gemischte Alkyle vor, und sind diese Alkyle grössere Radicale als Methyl, so entsteht dem Vertheilungsprincip gemäss ein Gemisch von Haloïden und Carbinolen der beiden Alkyle.

III. Bei einem Monoalkyläthylenoxyde geht die Addition derart vor sich, dass der Sauerstoff an der lockersten Stelle gespalten wird, daher das Halogen an dem wasserstoffreichsten Kohlenstoffatom lagert. Handeltes sich aber um ein unsymmetrisches Dialkyläthylenoxyd, so entsteht ein Gemisch von beiden isomeren Halogenhydrinen.[1])

Tufts College, Mass. U. S. A.

Ein bemerkenswerther Fall von Polymerisation des Diisopropenyls [Dimethyl-2,3-Butadien-1,3];

von

J. Kondakow.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut zu Dorpat.)

Vor einiger Zeit wurde von mir über einen Polymerisationsfall des Dimethyl-2,3-Butadien-1,3 durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge berichtet.[2]) Jetzt möchte ich in einigen Worten einen anderen Polymerisationsfall desselben Kohlenwasserstoffs anführen, welcher bei folgender Gelegenheit beobachtet wurde. Im Februar vorigen Jahres wurden von mir in zwei eingeschmolzenen Glasflaschen von 50 Ccm. Inhalt je 20,0 Grm. Diisopropenyl stehen gelassen. In einem Gläschen befand sich ein Kohlenwasserstoff, welcher vordem mit alkoholischer Kalilauge bei 130° bearbeitet war, er siedete bei 69°—69,5° bei 754 Mm., im anderen befand sich derselbe Kohlenwasserstoff, dieser war aber aus dem Pinakon dargestellt und siedete über Natrium bei 69,5°—70°. Beide Gläschen, etwa bis zu $^2/_5$ mit dem Diisopropenyl angefüllt, standen in

[1]) Sind die Alkyle symmetrisch vertheilt und von verschiedenem Kohlenstoffgehalte, so sollte ebenfalls ein solches Gemisch gebildet werden.

[2]) Dies. Journ. [2] 62, 176 (1900).

einem Glasschrank bei zerstreutem Tageslicht bis zum Februar dieses Jahres. Jetzt befand sich in den Gläsern anstatt der Flüssigkeit eine ganz weisse feste Masse, die die ganzen Fläschchen in Form eines Schwammes erfüllte. Beim Oeffnen der Flaschen war weder ein Druck noch eine Luftverdünnung zu bemerken, ebenso wenig befand sich eine Spur des Kohlenwasserstoffs darin. Dieser Körper erscheint unter dem Mikroskop amorph, er ist sowohl geschmack- als auch geruchlos und elastisch wie Kautschuk, beim Kauen erinnert er gleichfalls an diesen und verändert sich, wie es scheint, an der Luft nicht; er löst sich gar nicht in Benzin, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol, Aceton und Terpentinöl, im Benzol quillt er nur auf; durch sein Verhalten gegen diese Lösungsmittel unterscheidet er sich vom Kautschuk. Von den chemischen Eigenschaften dieses Körpers ist bis jetzt sein Verhalten zum Brom geprüft worden, mit welchem er unter Bromwasserstoffentwicklung reagirt.

Da ich jetzt durch andere Arbeiten sehr in Anspruch genommen bin, so habe ich nicht die Möglichkeit, mich eingehend mit der Untersuchung dieses Körpers zu beschäftigen. Daher kann ich vorläufig keinerlei Erklärung über diese Umwandlung geben. Ich kann nur darauf hinweisen, dass das beschriebene Polymere sich scharf von dem früher beschriebenen durch seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet; wie es scheint, ist es ein höheres Polymerisationsprodukt, als das erstere. Zweitens muss bemerkt werden, dass im gegebenen Fall die Umwandlung des Diisopropenyls in das feste Polymere in Abwesenheit von Luft, also von Sauerstoff vor sich ging. Ob wir es hier aber mit einer Autopolymerisation oder mit einer Photopolymerisation zu thun haben, lässt sich noch nicht sagen. Zur Entscheidung dieser Fragen werden die entsprechenden Versuche ausgeführt, und zwar sowohl im Dunkeln, als auch bei Tageslicht, in der Atmosphäre indifferenter Gase und ebenso mit Sauerstoff.

Ueber Lobarsäure und Usnetinsäure;

von

O. Hesse.

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich nachgewiesen, dass die von Zopf in mehreren Flechten aufgefundene „Stereocoalsäure“ nichts anderes ist als die vor längerer Zeit von mir aus südamerikanischer *Usnea barbata*, die hauptsächlich aus den Varietäten *florida* und *hirta* bestand, erhaltene Usnetin-

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 459.

säure. Wie Zopf[1]) vermuthete, sollte die von Knop[2]) früher erhaltene Lobarsäure „unreine Stereocoalsäure“ sein; indess habe ich dieser Vermuthung keinerlei Bedeutung beigelegt und deshalb dieselbe in der obengenannten Mittheilung auch nicht erwähnt, zumal als sich meine Untersuchung nicht auch auf die fragliche Flechte, der *Parmelia faxatilis rar. omphalodes*, erstreckte.

Zopf[3]) spricht nun in der soeben erschienenen Mittheilung auf Grund bedeutungsloser Versuche die Identität von Lobarsäure und Usnetinsäure aus; es bleibt mir daher nichts anderes übrig als die beiden Säuren nachträglich einer weiteren Vergleichung zu unterwerfen. Ich übergehe die wenigen Punkte, in welchen beide Säuren übereinstimmen, und führe nur die an, in welchen sie sich von einander unterscheiden.

1. Die Lobarsäure krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Conglomeraten, die durchaus aus dünnen Krystallblättchen bestehen. Die Neigung, in dieser Form sich auszuscheiden, ist bei dieser Säure so gross, dass sie zur Wiedererkennung derselben dienen kann. Knop.

Die Usnetinsäure krystallisirt aus Alkohol dagegen in kleinen Nadeln, welche unter dem Mikroskop auch nicht ein einziges Blättchen oder Neigung zu Blättchenbildung erkennen lassen. Auch Zopf beobachtete an seiner Säure nur Nadeln. Derselbe sagt wörtlich[4]): Was die Krystallisation dieser Säure betrifft, so erhält man bei langsamen Auskrystallisiren aus Alkohol stets die charakteristischen polsterförmigen oder halbkuglichen, an Sphärokrystalle erinnernde Aggregate feiner kurzer Nadeln. Unter dem Mikroskop treten dieselben als kurze stumpfe, glasglänzende Prismen entgegen.

2. Die Lobarsäure ist kaum noch als eine Säure zu bezeichnen, sondern weit besser als ein krystallisirtes Harz. Knop.

Die Usnetinsäure dagegen ist eine wohl charakterisirte Säure, was daraus hervorgeht, dass sie fähig ist, eine ganz bestimmte Menge von Natriumhydroxyd zu neutralisiren, so dass dieses Verhalten zur Bestimmung des Molekulargewichts der Säure Verwendung finden konnte.

Auch Zopf spricht von dem deutlichen Säurecharakter der fraglichen Substanz (Usnetinsäure).

3. Die Lobarsäure bleibt, wenn mit Barytwasser übergossen, ungelöst und anscheinend unverändert zurück. Knop.

Die Usnetinsäure löst sich dagegen in Barytwasser mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in weissen Flocken niedergeschlagen.

4. Die Lobarsäure bleibt beim Kochen mit Barytwasser weiss und ungelöst. Knop.

[1]) Ann. Chem. 295, 314. [2]) Chem. Centralbl. 1872, 172.
[3]) Ann. Chem. 317, 134. [4]) Das. 295, 229. In der neulichen Mittheilung spricht Zopf auch von schmalen Platten.

Die Usnetinsäure löst sich dagegen beim Kochen mit Barytwasser mit gelber Farbe und scheidet schliesslich unter Zersetzung ein Mol. Baryumcarbonat ab, während Usnetol gelöst bleibt.

5. Die Lobarsäure hat eine wesentlich andere procentische Zusammensetzung als die Usnetinsäure.

	Lobarsäure (gefunden von Knop):		Usnetinsäure:
C	68,13	68,05	65,12 %
H	5,32	5,33	5,93 „.

Bei den für die Lobarsäure erhaltenen analytischen Resultaten können nun zwei Fälle in Betracht kommen, nämlich 1. dass die Analysen an sich mangelhaft waren und 2., dass dieselben, wie Zopf meint, mit atranorinhaltigem Material ausgeführt wurden. Was den ersteren Fall betrifft, so ist mir hinreichend bekannt, dass Knop mit peinlichster Gewissenhaftigkeit die Elementaranalysen ausführte; es rühren daher die obigen Analysen, da in der betreffenden Mittheilung ein Mitarbeiter nicht genannt wird, auch von ihm her. Somit ist anzunehmen, dass die mitgetheilten Resultate thatsächlich die procentische Zusammensetzung des Versuchsmaterials wieder geben. Was dann den zweiten Punkt betrifft, so könnte zwar, wenn man nur die Krystallisation und die Darstellung der Lobarsäure in Betracht zieht, etwas Atranorin beigemengt gewesen sein. Da aber das Atranorin nur 60,93 % Kohlenstoff enthält, so würde ein Gehalt der Lobarsäure, falls dieselbe Usnetinsäure wäre, an Atranorin den Kohlenstoffgehalt derselben nicht vermehren, sondern herabdrücken. Nun aber fand Knop 3 % Kohlenstoff mehr als die Usnetinsäure verlangt.

Dass übrigens die Lobarsäure auch frei von Atranorin war, geht deutlich aus ihrem Verhalten zu kochendem Barytwasser hervor, indem ein solcher Gehalt nicht nur dasselbe Gelb gefärbt haben würde, sondern auch das Ungelöste.

Aus allem geht zur Genüge hervor, dass die Lobarsäure und die Usnetinsäure zwei verschiedene Flechtensubstanzen sind, und dass somit die von Zopf für dieselben gegebene Identitätserklärung zurückzuweisen ist.

Eine andere Frage ist die, ob die von Knop für die Lobarsäure aufgestellte Formel $C_{17}H_{18}O_8$ auch wirklich zutrifft. Indess hoffe ich diese Frage in einer späteren Mittheilung erledigen zu können.[1])

Feuerbach, am 29. Juni 1901.

---

[1]) Auf einige weitere Behauptungen, welche Zopf in seiner soeben erschienenen Abhandlung aufgestellt hat, werde ich in meiner nächstfolgenden Mittheilung über Flechten u. s. w. zurückkommen.

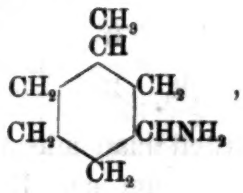
Ueber eine neue Darstellungsmethode der fetten und cyklischen Hydrazine;

von

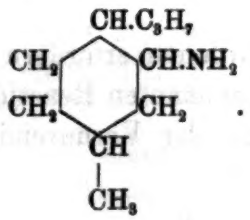
Nic. Kijner.

Vor fünf Jahren[1]) habe ich die Darstellung des Links-Menthylhydrazins, $C_{16}H_{19}NHNH_2$, durch Einwirkung von Silberoxyd auf Brommenthylamin, $C_{10}H_{19}NHBr$, beschrieben. Weitere Untersuchungen[2]) dieser Art haben gezeigt, dass die genannte Reaction zur Darstellung sowohl fetter, als auch cyklischer Hydrazine aus den entsprechenden Basen mit gutem Erfolge verwendet werden kann. Da als erstes Reactionsprodukt sich das Hydrazin bildet, so ist diese Methode nur für primäre und secundäre Amine anwendbar. Vorläufig habe ich den Uebergang von ersteren zu den entsprechenden Hydrazinen einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und zwar an folgenden Beispielen:

2-Aminohexan, $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH_2CH_3$,
4-Aminoheptan, $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)CH_2CH_2CH_3$,
2-Aminooctan, $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$,
1-Methyl-3-aminocyklohexan,



Links-Menthylamin,



[1]) Dies. Journ. [2] 52, 424.
[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 31, 812.

Im Wesentlichen besteht die Darstellungsmethode, die in allen Fällen mit nur kleinen Aenderungen angewandt wurde, in Folgendem:

Man bromirt das Amin durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Kalilauge unter Anwendung so bemessener Quantitäten, dass das Endprodukt hauptsächlich aus Monobromamin bestehe. Folglich entspricht das Mengenverhältniss von Brom, Aetzkali und Amin der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CHNH_2 + Br_2 + KOH = \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CHNHBr + KBr + H_2O.$$

Zu der Aetzkalilösung fügt man die entsprechende Menge des Amins hinzu und lässt durch einen Tropftrichter, dessen Ende bis auf den Boden des Gefässes reicht, unter Eiskühlung und starkem Umrühren tropfenweise Brom zufliessen. Das gebildete Bromamin wird mit Aether aufgenommen und der Aetherauszug mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt; letzteres bereitet man aus Silbernitrat und verwendet es in solcher Quantität, dass auf zwei Moleküle des Monobromamins etwas mehr als ein Molekül Silberoxyd kommt. Zu der Mischung des Aetherauszuges mit Silberoxyd giebt man einen grossen Ueberschuss von Wasser und führt die Reaction unter starkem Umrühren zu Ende. Der stattfindende Process kann durch folgende schematische Gleichung dargestellt werden:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CH.NH.Br + Br.H.NHC\!<\!\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} = \underset{\text{Hydrazon}}{\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH-N=C\!<\!\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}} + 2\,BrH.$$

Das Hydrazon schüttelt man mit Aether aus, wäscht mit schwacher Salzsäure nach, um den Rest des Amins zu entfernen, und führt es durch Kochen mit Salzsäure in das Hydrazin über.

Die weiteren Operationen erfordern keine Erklärung. Als Nebenprodukt bei der genannten Reaction erhält man Ketone, was augenscheinlich von der Verunreinigung des Monobromamins durch Dibromamin

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CNBr_2$$

herrührt.

Alle Amine wurden durch Reduction der entsprechenden Oxime mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten.

Ihre Darstellung ist ausführlich im Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. beschrieben.

Hexylhydrazin,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!\!>\!CHNHNH_2.$$

Das 2-Aminohexan, welches aus Methylbutylketon hergestellt worden war, zeigte den Siedep. 117°—118°; $d\frac{20}{0} = 0{,}7534$.

Das Bromiren dieses Amins erfordert grosse Vorsicht und gründliche Kühlung; andernfalls findet eine heftige, explosionsartige Zerlegung des Bromamins durch Wasser statt. Zur Darstellung des Bromamins wurden 30 Grm. des salzsauren Hexylamins verwendet; die entsprechende Quantität Silberoxyd bereitete man aus 65 Grm. $AgNO_3$.

Der Aetherauszug wurde unter Eiskühlung mit dem Silberoxyd vermischt und nach Verlauf einer Stunde das Reactionsgemisch 2 Stunden lang auf 60° erwärmt, bis fast der ganze Aether abgedampft war. Das Produkt wurde mit Aether ausgezogen und, nach Verdampfung desselben, einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um das Methylbutylketon zu entfernen.

Das Hydrazon wurde durch einstündiges Kochen mit Salzsäure (1 Vol. H_2O und 1 Vol. rauchend. HCl) zerlegt, und das gebildete Methylbutylketon von neuem mit Wasserdampf abgetrieben. Letzteres hatte den Siedep. 127°—128° bei 756 Mm.; sein Semicarbazon krystallisirt aus Alkohol in Täfelchen vom Schmelzp. 120°—122°.

0,1294 Grm. dieser Subst. gaben 31,3 Cm.³ N bei 21° und 726 Mm.

Ber. für $\begin{matrix} CH_3C{-}C_4H_9 \\ \| \\ N{-}NHCONH_2 \end{matrix}$:		Gefunden:
N	26,70	26,27 %.

Der saure Rückstand schied bei Behandlung mit Aetzkali das flüssige Hydrazin ab. Dasselbe reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung.

In reinem Zustande wurde das Hydrazin nicht erhalten; man oxydirte das Rohdrodukt mit rothem Blutlaugensalz zwecks

Ueberführung in Hexan. Diese Reaction wird in einem besonderen Abschnitt beschrieben werden.

Heptylhydrazin, $(CH_3CH_2CH_2)_2CHNHNH_2$.

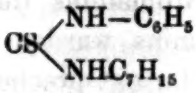
Das aus Dipropylketon bereitete Aminoheptan hatte den Siedep. 140°—141° bei 745 Mm.; $d\ \frac{20}{0} = 0{,}7671$.

$C_7H_{15}NH_3Cl$ bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 247°.

0,2333 Grm. gaben 0,2183 Grm. AgCl und 0,0014 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7H_{15}NH_3Cl$:	Gefunden:
Cl	23,49	23,35 %.

Das Chloroplatinat krystallisirt aus heissem Wasser in Form goldgelber Blättchen.



Nadeln, Schmelzp. 75°.

Zur Bromirung wurden 30 Grm. des Amins verwendet. Die Einwirkung des Silberoxyds auf das Bromamin wurde in einem Eisbade unter Umrühren im Verlaufe von 24 Stunden vollzogen.

Das Reactionsprodukt wurde mit Aether aufgenommen und durch Erwärmen mit Salzsäure (17 proc.) auf dem Wasserbade zersetzt. Das Dipropylketon wurde mit Wasserdampf abdestillirt; man erhielt davon 12 Grm. vom Siedep. 143°—147°.

Der saure Rückstand wurde eingedampft und durch Aetzkali zerlegt.

Das ausgeschiedene Hydrazin wurde über geschmolzenem Kali getrocknet; man erhielt 10 Grm. Rohprodukt.

Das Heptylhydrazin siedet bei 190°—192° unter Normaldruck ohne Zersetzung. Es ist eine Flüssigkeit von aminartigem Geruch.

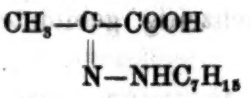
I. 0,1782 Grm. gaben 32 Cm.³ feuchten N bei 16° und 776 Mm.
II. 0,1466 Grm. gaben 0,1780 Grm. H_2O und 0,3448 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_7H_{15}NHNH_2$:	Gefunden: I.	II.
N	21,54	21,38	—
C	64,61	—	64,15 %
H	13,85	—	13,49 „.

$d\ \frac{0}{0} = 0{,}8545$.

Das Heptylhydrazin oxydirt sich leicht bei der Berührung mit Luft unter Entwicklung kleiner Gasbläschen. Es reducirt schon bei Zimmertemperatur ammoniakalische Silberlösung.

Das Heptylhydrazon der Brenztraubensäure,

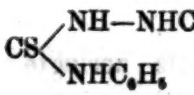


wird aus einer wässrigen Lösung des salzsauren Heptylhydrazins durch Brenztraubensäure in Form einer Trübung gefällt, die sich alsbald in nadelförmige Krystalle verwandelt. Diese Verbindung ist schwer löslich in kaltem, bedeutend leichter in heissem Petroleumäther, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten in langen Nadeln vom Schmelzp. 57°—58° ausscheidet.

0,1340 Grm. der Substanz gaben 16,4 Cm.³ N bei 15° u. 756 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,0	14,25 %.

Eine Verbindung von Heptylhydrazin mit Phenylsenföl,

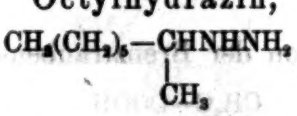


erhält man in Form von Nadeln vom Schmelzp. 122° durch Einwirkung äquimolekularer Mengen der Componenten in Petroleumäther. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in Tafeln, die denselben Schmelzpunkt besitzen.

1. 0,1450 Grm. Subst. gaben 0,1139 Grm. H_2O u. 0,3349 Grm. CO_2.
2. 0,1801 Grm. Substanz gaben 24,4 Cm.³ N bei 16° und 722 Mm.
3. 0,3417 Grm. Substanz gaben 0,2967 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	63,40	62,98	—	—
H	8,68	8,73	—	—
N	15,85	—	16,05	—
S	8,68	—	—	8,73 %.

Octylhydrazin,



Das aus dem Oxim des Methylhexylketons dargestellte 2-Aminooctan siedet 165°—166° bei 758 Mm. B.;

$$d\,\frac{20}{0} = 0{,}7721.$$

Das Bromiren und die Bearbeitung mit Silberoxyd wurde wie im vorigen Falle durchgeführt. Das Reactionsprodukt wurde mit Aether aufgenommen, und nach Verdampfung desselben der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um das mit dem Hydrazin gleichzeitig gebildete Methylhexylketon zu entfernen.

Das Hydrazon wurde aus dem Rückstande ausgeschieden und getrocknet. — Eine Stickstoffbestimmung ergab eine Zahl, die dem Stickstoffgehalt des Octylhydrazons des Methylhexylketons entspricht.

	Ber. für $(C_8H_{16})=N-NHC_8H_{17}$:	Gefunden:
N	11,02	10,83 %.

Das Hydrazon wurde durch 2stündiges Kochen mit Salzsäure (16proc.) zerlegt und das gebildete Methylhexylketon mit Wasserdampf abdestillirt; letzteres hatte den Siedep. 172° bei 747 Mm. Die saure Lösung wurde durch ein nasses Filter filtrirt und eingedampft.

Das ausgeschiedene Salz zerlegte man durch Aetzkali, nahm die Base mit Petroläther auf und trocknete sie nach Verdampfung des letzteren mit geschmolzenem Aetzkali.

Die Base fängt bei 180° an zu sieden, das Thermometer steigt rasch bis auf 210°; zwischen 210°—215° geht der grösste Theil des Produktes über. Von der Fraction vom Siedep. 212° wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1671 Grm. Substanz gaben 28 Cm.³ N bei 20° und 751 Mm.

	Berechnet für $C_8H_{17}NHNH_2$:	Gefunden:
N	19,44	19,27 %.

Das Octylhydrazin wird gleich dem Heptylhydrazin an der Luft leicht oxydirt, wobei sich Gasbläschen ausscheiden; es reducirt ammoniakalische Silberlösung bei schwachem Erhitzen.

Das Octylhydrazon der Brenztraubensäure,

$$\begin{matrix} CH_3C-COOH \\ \| \\ N-NHC_8H_{17} \end{matrix},$$

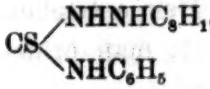
wurde, analog dem Hydrazone des Heptylhydrazins, in Form eines Oeles erhalten, das beim Stehen im Exsiccator zu einer

krystallinischen Masse erstarrte; auf dem Thonteller abgepresste Krystalle zeigten den Schmelzp. 39°.

0,1339 Grm. der Substanz gaben 14,9 Cm.³ bei 17° und 750 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,08	12,79 %.

Die Verbindung des Octylhydrazons mit Senföl,

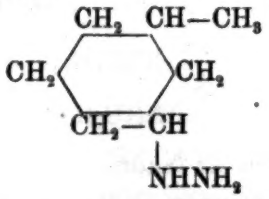


krystallisirt aus Essigäther in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 116°.

I. 0,1538 Grm. der Subst. gaben 21,3 Cm.³ N bei 21° u. 742 Mm.
II. 0,1326 Grm. der Subst. gaben 0,1072 Grm. H_2O u. 0,3123 Grm. CO_2.

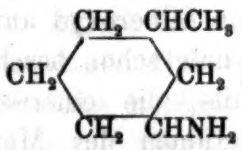
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
N	15,05	15,39	—
C	64,51	—	64,23 %
H	8,95	—	8,98 „.

1-Methylcyclohexyl-3-hydrazin,



Dieses Hydrazin konnte infolge Mangels an Ausgangsmaterial nicht in freiem Zustande erhalten werden; es wurde bloss die Verbindung desselben mit Phenylsenföl einer Untersuchung unterzogen.

Als Ausgangsprodukt diente ein Amin, welches aus Methylcyclohexenon bereitet worden war. Die Darstellung des Amins weist auf die Structur hin:



Das in Gegenwart von Aetzkali bromirte Amin wurde 2 Stunden lang bei 60° mit Silberoxyd stehen gelassen. Nachdem das Methylcyclohexenon mit Wasserdampf abdestillirt worden war, wurde das Reactionsprodukt mit Salzsäure (16 proc.)

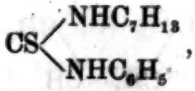
zerlegt, und von neuem einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um das gebildete Methylcyclohexenon zu entfernen. Letzteres siedet bei 169,5°—170° unter 754 Mm. Druck. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft, mit Aetzkali bearbeitet, und das Produkt mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen des Aetherauszuges mit geschmolzenem Aetzkali wurde ihm Phenylsenföl zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt; man erhielt rhombische Täfelchen vom Schmelzp. 137°—138°.

Eine Analyse dieser Krystalle ergab folgendes Resultat:

I. 0,1849 Grm. Subst. gaben 0,1337 Grm. H_2O u. 0,4358 Grm. CO_2.
II. 0,1398 Grm. Subst. gaben 19,7 Cm.³ N bei 21° und 750 Mm.

	Berechnet für $CS(NH{-}NHC_7H_{13})(NH{-}C_6H_5)$	Gefunden: I.	II.
C	64,26	64,27	—
H	7,99	8,03	—
N	15,97	—	15,83 %

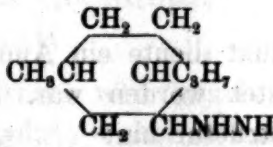
Die Verbindung von Aminomethylcyclohexanon mit Phenylsenföl,



krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 136°—137°.

Das aus dem salzsauren Salze durch Aetzkali ausgeschiedene Hydrazin reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Links-Menthylhydrazin,



Die Einwirkung von Silberoxyd auf Brommenthylamin ist von mir in diesem Journale schon beschrieben worden.[1]) Hier werde ich einige Details, die einerseits die Bildungsweise, andrerseits einige Reactionen des Menthonmenthylhydrazons betreffen, anführen.

Die Ausbeute an Hydrazon hängt, wie eine Reihe von

[1]) Bd. 52, 424.

Versuchen gezeigt hat, ganz von der Beschaffenheit des Bromamins ab; eine Beimischung von Dibromamin, $C_{10}H_{19}NBr_2$, vermindert die Ausbeute, während die Menge von Menthon, welches auch hier als Nebenprodukt auftritt, vergrössert wird. Bei bedeutendem Gehalte an Dibromamin verläuft die Reaction unter Erwärmung bis 60° sehr heftig, und die Ausbeute liegt unter 50% der berechneten. Wenn jedoch zur Reaction reines Monobromamin verwendet wird, beträgt die Ausbeute an Hydrazon 90% der theoretischen und mehr.

Die Reaction verläuft dann ruhig und erreicht unter Erwärmen bis 60° in 2 Stunden ihren Grenzzustand.

Die besten Resultate wurden bei folgenden Mengen von Links-Menthylamin, Brom, Aetzkali und Silbernitrat, das zur Herstellung von Silberoxyd diente, erzielt:

20 Grm. salzsaures Links-Menthylamin, 20 Grm. Br, 15 Grm. KOH, 20 Grm. $AgNO_3$.

Diese Mengenverhältnisse entsprechen annähernd der Gleichung:

$$2C_{10}H_{19}NHBr + Ag_2O = (C_{10}H_{18})=N-NH-C_{10}H_{19} + H_2O + 2AgBr.$$

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

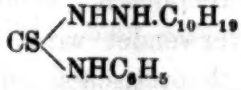
20 Grm. salzsaures Menthylamin wurden in Wasser gelöst und durch 15 Grm. KOH zerlegt. Darauf wurden unter Eiskühlung allmählich 20 Grm. Brom eingeführt; heftiges Schütteln ist bei der Bromirung unbedingt erforderlich. Nachdem sich das Bromamin auf dem Boden des Gefässes abgesetzt hatte, wurde es nach dem Decantiren mit Eiswasser gewaschen und nach Zufügung von Wasser von 0° mit Silberoxyd, welches aus 20 Grm. $AgNO_3$ bereitet war, vermischt. Das Menthylhydrazon des Menthons krystallisirt aus Alkohol in langen prismatischen Krystallen, die schwach gelblichgrün gefärbt sind. Schmelzp. 93°. $[\alpha]_D = -378{,}1°$.

Das durch Zerlegen dieses Hydrazons erhaltene Links-Menthylhydrazin ist eine dicke farblose Flüssigkeit, die unter 761 Mm. bei 240°—242° siedet; beim Abkühlen wird sie fast unbeweglich. An der Luft beginnt schon bei Zimmertemperatur eine rasche Oxydation des Hydrazins, die von der Ausscheidung von Gasbläschen begleitet ist. Die leichte Oxydirbarkeit macht eine Bestimmung des specifischen Gewichts und des

Drehungsvermögens unmöglich und erschwert die Analyse bedeutend.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}NHNH_2$:	Gefunden:
N	16,47	16,01 %.

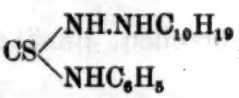
Phenylsenföl fällt aus einer Lösung des Hydrazins in Petroläther eine Verbindung,



die mit Petroläther ausgewaschen, in Benzol gelöst und von Neuem aus demselben mit Petroläther niedergeschlagen wurde. Schmelzp. 160°. $[\alpha]_D = -49{,}1°$.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,1591 Grm. Substanz gaben 19,2 Cm.³ N bei 19° und 748 Mm.
II. 0,1382 Grm. Subst. gaben 0,1137 Grm. H_2O u. 0,3389 Grm. CO_2.

	Berechnet für  :	Gefunden:	
		I.	II.
N	13,77	13,65	—
C	66,88	—	66,88 %
H	8,85	—	9,18 „.

Die Oxydation des Menthonmenthylhydrazons.

Beim Schütteln des Hydrazons mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) bei Zimmertemperatur findet eine Oxydation desselben unter Ausscheidung von Stickstoffoxyden statt, das Hydrazon verwandelt sich in eine Flüssigkeit, die bei Zugabe von Wasser erstarrt. Bei der Krystallisation aus Alkohol bilden sich lange, seidenartige Nadeln vom Schmelzp. 84° bis 84,5°. Die Analyse der Substanz und die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Methode von Raoult führten zur Formel $C_{20}H_{38}N_2O$.

I. 0,1652 Grm. Subst. gaben 0,4535 Grm. CO_2 u. 0,1776 Grm. H_2O.
II. 0,1668 Grm. Subst. gaben 0,4566 Grm. CO_2 u. 0,1768 Grm. H_2O.
III. 0,1771 Grm. Substanz gaben 13,4 Cm.³ N bei 17° und 772 Mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{38}N_2O$:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	74,53	74,87	74,66	—
H	11,74	11,94	11,78	—
N	8,69	—	—	8,92 %.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Benzollösung ergab folgende Resultate.

0,0724 Grm. Substanz, in 21,3 Grm. Benzol gelöst, erniedrigten den Erstarrungspunkt des letzteren um 0,05°.

Berechnet:	Erhalten:
$M = 333$.	$M = 322$.

Optisches Drehungsvermögen: Eine benzolische Lösung, die 6,006 Grm. der Substanz auf 100 Grm. Benzol enthielt, drehte die Ebene des polarisirten Lichts um $-8{,}85^0$; $d_{22} = 0{,}8802$. $[\alpha]_D = -177^0$.

Die Bildung der Flüssigkeit bei der Oxydation des Hydrazons rührt, wie einige Versuch zeigten, von der Absorption der Stickstoffoxyde durch das Oxydationsprodukt $C_{20}H_{38}N_2O$ her.

Beim Erhitzen der Substanz mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bis auf 140° erhält man salzsaures Hydrazin $N_2H_4.2HCl$, was man aus dem Schmelzpunkt des Salzes, 198°, und dem Verhalten bei der Reduction ersieht, und Menthon, $C_{10}H_{18}O$, welches bei 207°—209° siedet und dessen Semicarbazon, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 183°—184° zeigt.

Folglich verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{38}N_2O + H_2O + 2HCl = 2C_{10}H_{18}O + N_2H_4\,2HCl.$$

Bei der Einwirkung von PCl_5 bildet sich ein Chlorid, welches gemäss seines Schmelzp. 209°—212° und des spec. Gew. $d\frac{20}{0} = 0{,}9434$ mit Menthylchlorid identisch ist; $[\alpha]_D = -24{,}20^0$; auf diese Identität weist auch der Uebergang des Chlorids in Menthen beim Kochen mit Chinolin hin.

Bei anhaltendem Kochen der Substanz mit Zinkstaub in wässrig-alkoholischer Lösung erhält man wieder Menthonmenthylhydrazon, was man aus den Eigenschaften des Reactionsproduktes ersehen kann. Es krystallisirt in Nadeln, die schwach gelblich-grün gefärbt sind und den Schmelzpunkt 92°—93° zeigen.

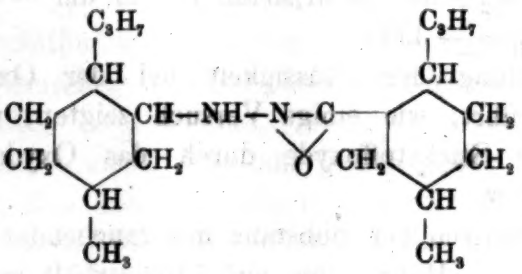
Drehungsvermögen: Eine Benzollösung, die 2,942 Grm. der Substanz auf 100 Grm. Benzol enthielt, drehte bei einer Schichtlänge von 20 Cm. die Ebene des polarisirten Lichts um $-20{,}33^0$.

$$d\frac{23}{0} = 0{,}8759; \quad \text{folglich } [\alpha]_D = -406^0.$$

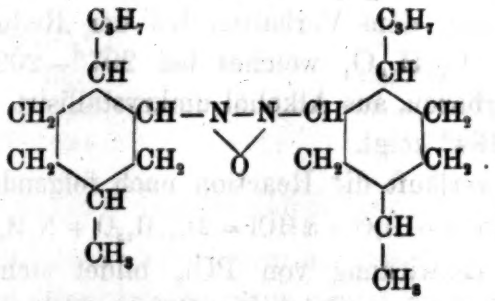
Annähernd dasselbe Drehungsvermögen zeigte das Hydrazon, welches ich als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Brommenthylamin in Anwesenheit von Natriumalkoholat erhielt, nämlich $[\alpha]_D = -401{,}7^0$.[1])

Was die Structur der Substanz betrifft, so nehme ich eine der folgenden an:

I.



II.



Die zweite Formel halte ich für die wahrscheinlichere; der ersten widerspricht die Bildung von salzsaurem Hydrazin bei der Einwirkung von Salzsäure; vermittelst der zweiten Formel kann man diese Reaction leicht erklären, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$C_{10}H_{19}N{-}N{-}C_{10}H_{19} + H_2O = C_{10}H_{19}{-}\underset{OH}{N}{-}\underset{OH}{N}{-}C_{10}H_{19}$$

$$= (C_{10}H_{18})=N{-}N=(C_{10}H_{18}) + 2H_2O$$

$$(C_{10}H_{18})=N{-}N=(C_{10}H_{18}) + 2H_2O + 2HCl = 2C_{10}H_{18}O + N_2H_4\,2HCl.$$

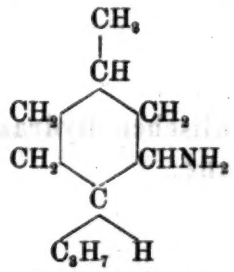
Sind diese Erwägungen richtig, so muss die Substanz für Azoxymenthan gehalten werden.

---

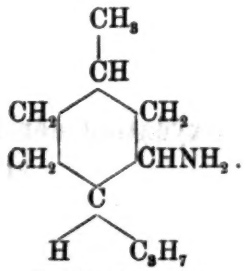
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1052.

Ueber die Einwirkung von Silberoxyd auf Rechts-Brommenthylamin.

Die Untersuchungen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Rechts- und auf Links-Menthylamin führten mich im Jahre 1895[1]) zur Feststellung des Charakters der Stereoisomerie dieser Amine. Im Jahre 1898 gelangte Wallach durch dieselbe Methode, jedoch ganz selbständig, zu denselben Schlüssen. Ich untersuchte ebenfalls einige Derivate der Menthylamine, die später von Wallach beschrieben wurden. Auf Grund dieser Untersuchungen haben das Links- und das Rechts-Menthylamin folgende Structurformeln:



R-Menthylamin



L-Menthylamin

Auch in Bezug auf die von mir untersuchte Reaction erwies sich das Verhalten des Rechts-Menthylamins als verschieden von dem des Links-Menthylamins. Das Rechts-Brommenthylamin ist bedeutend unbeständiger als das isomere, und zerlegt sich heftig bei unvorsichtigem Bromiren. Bei der Einwirkung von Silberoxyd erhält man eine ansehnliche Quantität von Menthon. Ausserdem wurde aus dem Reactionsprodukt eine krystallinische Substanz ausgeschieden, die sich als Azin des Menthons, $C_{10}H_{18}{=}N{-}N{=}C_{10}H_{18}$, erwies. Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 50°—52°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1421 Grm. Subst. gaben 0,1515 Grm. H_2O u. 0,4114 Grm. CO_2.
II. 0,1435 Grm. Substanz gaben 11,7 Cm.³ N bei 20° und 743 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}{=}N{-}N{=}C_{10}H_{18}$:	Gefunden: I.	II.
C	78,94	78,96	—
H	11,84	11,85	—
N	9,21	—	9,11 %.

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 27, 487 (1895).

Die Structur des Stoffes wird erstens durch das äusserst leicht stattfindende Zerfallen in Menthon und salzsaures Hydrazin bei Zimmertemperatur durch Einwirkung von HCl bestätigt, zweitens dadurch, dass man eine identische Verbindung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Menthon nach der Methode von Curtius erhält. Dieses Ketazin hat den Schmelzp. 52°—52,5°. Der Beschreibung der Azine des Menthons wird eine besondere Abhandlung gewidmet werden.

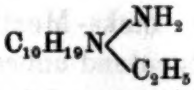
Laboratorium für organische Chemie an der Universität Moskau, 18. März 1901.

Die Oxydation der fetten und cyklischen Hydrazine in alkalischer Lösung;

von

Nic. Kijner.

Es ist von mir schon darauf hingewiesen worden, dass Aethylmenthylhydrazin,



unter Einwirkung von rothem Blutlaugensalz zu Menthan, $C_{10}H_{20}$, oxydirt wird. Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, bildet die Oxydation der Hydrazine durch rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung eine allgemeine Uebergangsmethode von Hydrazinen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen, und nähert auf diese Weise die fetten und cyclischen Hydrazine den Hydrazinen der aromatischen Reihe. Die Oxydation findet bei Zimmertemperatur statt, und unter Bedingungen, die jede Möglichkeit der Isomerisation vollständig ausschliessen.

Die Oxydation wurde in allen Fällen folgendermaassen durchgeführt:

Zu einer alkalischen, wässrigen Lösung des Hydrazins fügte man allmählich eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz hinzu, bis die Ausscheidung von Stickstoff aufhörte, destillirte darauf den Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf ab, wusch

ihn mit Säure und bearbeitete ihn unter Kühlung mit rauchender Salpetersäure. Unter solchen Bedingungen bildeten sich keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

I. Aus Hexylhydrazin wurde Normalhexan dargestellt vom Siedep. 68,5°—69° bei 756 Mm.

$$d\,\frac{0}{0} = 0{,}6775; \quad d\,\frac{20}{0} = 0{,}6606.$$

0,1386 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,2042 Grm. H_2O und 0,4252 Grm. CO_2.

	Berechnet für C_6H_{14}:	Erhalten:
C	83,72	83,67 %
H	16,28	16,37 „.

Normalhexan siedet bei 68,4°—68,8° unter 744 Mm.

$$d\,\frac{20}{4} = 0{,}6603.$$

II. Heptylhydrazin gab beim Oxydiren Normalheptan, Siedep. 98°.

$$d\,\frac{0}{0} = 0{,}6984; \quad d\,\frac{20}{0} = 0{,}6815.$$

0,1236 Grm.. Substanz gaben beim Verbrennen 0,1805 Grm. H_2O und 0,3801 Grm. CO_2.

	Berechnet für C_7H_{16}:	Erhalten:
C	84,00	83,87 %
H	16,00	16,23 „.

Normalheptan siedet bei 98°; $d_{20} = 0{,}683$.

III. Aus Octylhydrazin wurde Normaloctan erhalten. Siedep. 125°.

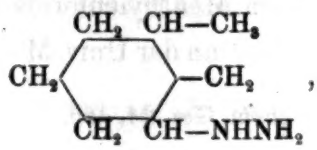
$$d\,\frac{0}{0} = 0{,}7188; \quad d\,\frac{20}{0} = 0{,}7056.$$

0,1054 Grm. Substanz gaben 0,1488 Grm. H_2O u. 0,3251 Grm. CO_2.

	Berechnet für C_8H_{18}:	Gefunden:
C	84,21	84,10 %
H	15,79	15,69 „.

Normaloctan siedet bei 125°; $d\,\frac{0}{4} = 0{,}71883$.

IV. Methylcyklohexylhydrazin,



,

ging beim Oxydiren in Methylcyklohexan über vom Siedepunkt 101°—102° bei 748 Mm. $d\frac{0}{0} = 0{,}7887$; $d\frac{20}{0} = 0{,}7715$.

0,1243 Grm. Substanz gaben 0,1629 Grm. H_2O u. 0,3917 Grm. CO_2.

	Berechnet für C_7H_{14}:	Gefunden:
C	85,79	85,48 %
H	14,29	14,56 „ .

Bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Bromaluminium geht der Kohlenwasserstoff glatt in Pentabromtoluol über; Nadeln, Schmelzp. 285,5°.

V. Aus dem links-Menthylhydrazin, $C_{10}H_{19}NHNH_2$, wurde durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz Menthan erhalten, Siedep. 170°. $d\frac{20}{0} = 0{,}7923$.

0,1299 Grm. Substanz gaben 0,1676 Grm. H_2O u. 0,4063 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
C	85,71	85,96 %
H	14,29	14,44 „ .

Das von Berkenheim[1]) erhaltene Menthan, $C_{10}H_{20}$, siedete bei 169°—170,5°. $d\frac{15}{15} = 0{,}796$; $d\frac{0}{0} = 0{,}8067$.

Tollotschko[2]) stellte durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Menthol Menthan dar vom Siedep. 168°—169° bei 760 Mm. $d\frac{0}{0} = 0{,}8066$.

Oxydation des Links-Menthylhydrazins in saurer Lösung.

Bei der Oxydation des salzsauren Menthylhydrazins durch Kupfersulfat in salzsaurer Lösung verläuft die Reaction analog der Oxydation des Phenylhydrazins unter denselben Bedingungen nach der Methode von Gattermann. Beim Erhitzen findet eine Ausscheidung von Stickstoff statt; ein Oel steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit. Dasselbe besteht, wie die Untersuchungen gezeigt haben, aus einem Gemisch von Menthen, $C_{10}H_{18}$, und Chlormenthol, $C_{10}H_{19}Cl$. Die Gegenwart von Menthen wurde durch die Reaction mit Brom nachgewiesen. Der Siedepunkt des erhaltenen Menthylchlorids liegt bei 208°—210°.

Laborat. für org. Chem. an der Univ. Moskau, 18. März 1901.

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 24, 185. [2]) A. a. O. 29, 44.

Mittheilungen aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Studien über Hydrazoverbindungen;

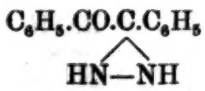
von

Berthold Rassow.

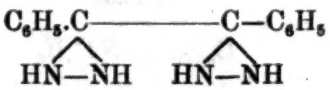
II. Ueber die Einwirkung von Hydrazobenzolen auf Aldehyde.

Derivate des Hydrazimethylens

sind bisher auf zwei Wegen dargestellt worden. Einerseits hat Curtius[1]) Diketone oder Brenztraubensäureester auf Hydrazin einwirken lassen, und so z. B. Benzoylphenylhydrazimethylen:



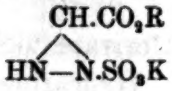
und Diphenyldihydrazimethylen



gewonnen.

Andererseits hat Curtius[2]) Azimethylenderivate hydrirt und so Hydraziessigsäure und Hydrazipropionsäureester

dargestellt. Eine analoge Reaction ist die Anlagerung von Kaliumbisulfit an Diazoessigester, durch welche von Pechmann[3]) Sulfonsäuren des Hydrazimethylens, z. B. das Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonsäureesters:



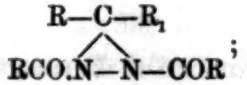
gewonnen hat.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 158. [2]) Das. 44, 554.

[3]) Ber. 28, 1848.

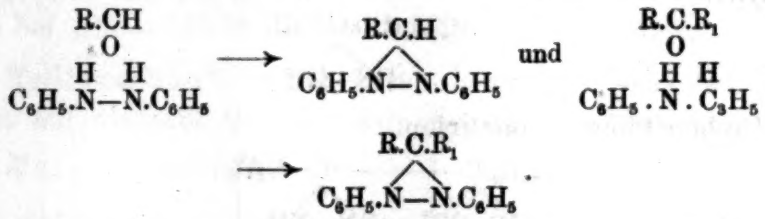
Alle diese Verbindungen sind farblose, zum Theil sehr beständige Substanzen; die Imidgruppen haben keine basische, sondern eher saure Eigenschaften, die an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome lassen sich z. B. durch Silber ersetzen; sie werden gegen Acyle ausgetauscht unter Bildung von Verbindungen der Formel:



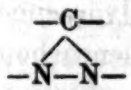
auch treten sie mit Aldehydsauerstoff zusammen aus, indem Derivate des Isobenzalazins

entstehen.

Die Bildung von Derivaten eines 1,2-Diphenylhydrazimethylens sollte man erwarten bei der Einwirkung von Hydrazobenzol auf Aldehyde oder Ketone, nach dem Schema:



Als derartige Verbindungen findet man in der Litteratur die von Cornelius und Homolka[1]) aus aromatischen Aldehyden und Hydrazobenzol dargestellten und Benzhydrazoïne benannten Substanzen. Auffallenderweise sind aber diese Benzhydrazoïne als orange- bis rothgefärbte Körper beschrieben und sogar als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe patentirt worden. Da man nach unseren Erfahrungen aus der Configuration des Ringes



auf eine Färbung seiner Derivate nicht schliessen kann, nach Analogie der einfacheren Hydrazimethylene sogar bestimmt annehmen muss, dass die sogenannten Benzhydrazoïne nicht

[1]) Ber. 19, 2239.

der ihnen zugeschriebenen Formel entsprechen, habe ich mich an die Neuuntersuchung dieser Substanzen gemacht.

Das erste Resultat dieser Arbeiten war, dass sich das Benzhydrazoïn überhaupt nicht darstellen liess, weder nach den Angaben von Homolka und Cornelius, noch unter mehrfach abgeänderten Bedingungen. Ich habe die Versuche zuerst allein, sodann mit den Herren Lummerzheim und Rülke wiederholt und gefunden, dass das Hydrazobenzol entweder zu Azobenzol oxydirt oder, bei Verwendung saurer Condensationsmittel, umgelagert wird und Derivate des Benzidins liefert. Dass Benzaldehyd auf Hydrazobenzol oxydirend wirken kann, hat unter etwas anderen Bedingungen bereits Clève[1]) festgestellt. Das sogenannte Benzhydrazoïn ist ein Gemenge von Azobenzol mit Benzaldehyd. Zu den Benzidinderivaten gehören sicher die von Dr. S. Fachini[2]) beschriebenen gefärbten Substanzen, welche diese Forscher aus Hydrazobenzol und Benzaldehyd oder m-Nitrobenzaldehyd und folgende Einwirkung von Salzsäure gewonnen haben.

Zu dem gleichen, negativen Resultat bezüglich der Benzhydrazoïne ist auch E. Beckmann gelangt.[3])

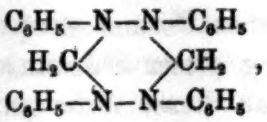
Ich habe mich dann Aldehyden zugewandt, von denen eine glattere Einwirkung auf das Hydrazobenzol zu erwarten war, und habe bereits vor 3 Jahren gefunden, dass Formaldehyd ungemein leicht auf Hydrazobenzol unter Bildung einer gut krystallisirenden Substanz einwirkt. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{12}N_2 + CH_2O = H_2O + C_{13}H_{12}N_2,$$

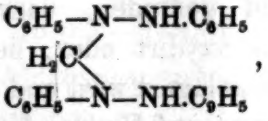
also analog der Bildung der sogenannten Hydrazoïne. Ich habe dann die Reaction zwischen Aldehyden der Fettreihe und Hydrazobenzol in Gemeinschaft mit Hrn. M. Lummerzheim genauer studirt (vgl. die folgende Arbeit), und dabei gefunden, dass jenem wohlcharakterisirten Produkt aus Hydrazobenzol und Formaldehyd nicht die einfache Formel $C_{13}H_{12}N_2$, sondern die doppelte Formel $C_{26}H_{24}N_4$ und die Constitution eines 1,2,4,5-Tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazins

---

[1]) Bull. **45**, 188. [2]) Chem. Zeitung, **1900**, II, 1129.
[3]) Privatmittheilung.



Schmelzp. 199°, zukommt. Diese Constitution wird auch dadurch bewiesen, dass es uns gelang, das Produkt der Einwirkung eines Moleküls Formaldehyd auf 2 Mol. Hydrazobenzol, das Methenbishydrazobenzol:

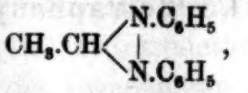


Schmelzp. 145°—146°, zu fassen und durch Behandlung mit einem zweiten Molekül Formaldehyd in Tetraphenylhexahydrotetrazin überzuführen. Dasselbe Tetraphenylhexahydrotetrazin hat C. A. Bischoff[1]) dargestellt und in dem Cyclus seiner Arbeiten über Verkettungen publicirt, als unsere Versuche über diese Verbindungen schon beinahe abgeschlossen waren. Auch das Methenbishydrazobenzol scheint er in Händen gehabt zu haben, er erwähnt wenigstens ein Produkt vom Schmelzpunkt 147°—150°, das er aber für ein Gemisch des Tetrazins mit Hydrazobenzol gehalten hat.

Wie auch C. A. Bischoff betont, ist aus stereochemischen Gründen der Sechserring des Hexahydrotetrazins begünstigter als der Dreierring des Azimethylens, dessen Schliessung nur unter starker Ablenkung der Elementarvalenzen geschehen kann.

Ich habe sodann die Untersuchung ausgedehnt einerseits auf homologe Aldehyde, andererseits auf andersartig substituirte symmetrische Hydrazinverbindungen, um den Einfluss dieser Abänderungen auf die Entstehung des drei- oder sechsgliedrigen Ringes festzustellen.

Die ebenfalls mit Hrn. Lummerzheim ausgeführte Reaction zwischen Acetaldehyd und Hydrazobenzol lieferte unter anderen ein Produkt, das nach den Molekulargewichtsbestimmungen aus je einem Molekül der Ingredienzien entstanden ist, und als 3-Methyl-1,2-diphenylhydrazimethylen,



vom Schmelzp. 150°—151°, aufgefasst werden muss.

[1]) Ber. 31, 3250.

Daneben tritt aber die grosse Condensationsfähigkeit des Acetaldehydes an sich zu Tage, so dass man beim Arbeiten in äthylalkoholischer Lösung unter bestimmten Concentrations- und Temperaturverhältnissen ein Derivat des β-Aethoxybutyraldehydes, $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CHO$, erhält, das als 3-$\alpha$-Aethoxypropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen,

$$CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH\begin{cases}N-C_6H_5\\ |\\ N-C_6H_5\end{cases},$$

Schmelzp. 68°, charakterisirt wurde. In methylalkoholischer Lösung gewinnt man das entsprechende Methoxylderivat, 3-α-Methopropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen,

$$CH_3.CH(.O.CH_3).CH_2.CH\begin{cases}N-C_6H_5\\ |\\ N-C_6H_5\end{cases},$$

Schmelzp. 81°—82°, und bei Ausschluss von Alkoholen, beim Arbeiten in Petroläther, das Aldolderivat, 3-α-Oxypropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen,

$$CH_3.CH(OH)CH_2.CH\begin{cases}N-C_6H_5\\ |\\ N-C_6H_5\end{cases}.$$

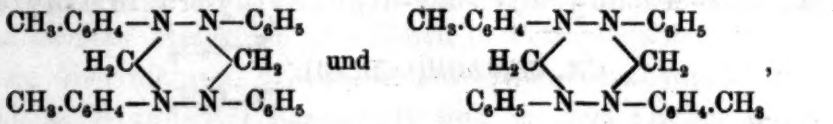
Diese Verbindungen haben das einfache Molekül und sind wohlcharakterisirte, farblose, krystallinische Substanzen. In reinem Zustand sind sie ziemlich beständig, in unreinem zersetzen sie sich leicht unter Bildung von Azobenzol. Gegen Säuren sind sie äusserst unbeständig.[1])

Mit Hrn. O. Baumann habe ich die Einwirkung complicirter Aldehyde der Fettreihe auf Hydrazobenzol studirt. Dabei hat sich gezeigt, dass Aldehyde mit normaler Kohlenstoffkette ziemlich leicht in Reaction treten; Propylaldehyd liefert zwei Verbindungen (Schmelzp. 193° und 152°), während mit Oenanthol bisher nur ein Derivat (Schmelzp. 133°) gewonnen wurde, das nun eigenthümlicher Weise wieder dimolekular, und als Derivat des Hexahydrotetrazins aufzufassen ist.

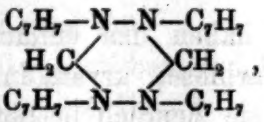
Bei der mit Hrn. K. Rülke ausgeführten Untersuchung des Verhaltens substituirter Hydrazobenzole gegen Aldehyde ergab sich, dass p-Dinitrohydrazobenzol überhaupt

[1]) Aldolisirung des Acetaldehydes ist bei der Einwirkung von Basen auf den Aldehyd verschiedentlich beobachtet worden; vgl. v. Miller, Plöchl u. Eibner, B. 27, 262; Mehner, dies. Journ. [2] 63, 261.

nicht, auch nicht mit Formaldehyd in Reaction zu bringen war;[1]) ebenso wenig reagirt dieser Aldehyd mit 2,4,6-Trinitro-s-diphenylhydrazin, sondern dieses geht in Willgerodt's bei 249° schmelzendes Dinitrophenylenaznitrosobenzol[2]) über. Dagegen reagiren alkylsubstituirte Hydrazobenzole mit derselben Leichtigkeit mit Aldehyden der Fettreihe, wie Hydrazobenzol selber. Aus 4-Methyl-s-diphenylhydrazin, $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$, entstand mit Formaldehyd eine unscharf, zwischen 190° und 193° schmelzende Substanz, die als ein schwierig zu trennendes Gemenge der Hexahydrotetrazine:

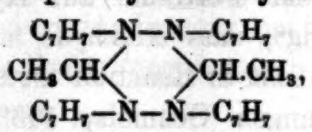


nicht genauer untersucht wurde. Die drei Hydrazotoluole geben dagegen wohlcharakterisirte Derivate. p-Hydrazotoluol und Formaldehyd liefern Methenbishydrazotoluol, $CH_2[N(C_7H_7).NH.C_7H_7]_2$ vom Schmelzp. 156°—157°, und Tetra-p-tolylhexahydrotetrazin:



Schmelzp. 213°—214°.

Aus derselben Hydrazoverbindung entsteht mit Acetaldehyd merkwürdigerweise kein Hydrazimethylenderivat, sondern Dimethyltetra-p-tolylhexahydratetrazin:



Schmelzp. 150°—151°.

o-Hydrazotoluol liefert mit Formaldehyd ein Tetrazinderivat vom Schmelzp. 187°—188° und das schwierig darstellbare m-Hydrazotoluol ein ebensolches vom Schmelzpunkt 166,5°—167,5°. Ueber diese Substanzen wird binnen Kurzem ausführlicher berichtet werden.

---

[1]) Nach den Beobachtungen von Werner und Stiasny lässt sich diese Verbindung auch nicht benzoyliren; vgl. Ber. 32, 3273.

[2]) Dies. Journ. [2] 55, 392.

M. Busch hat die Ansicht ausgesprochen [1]), dass zwar Di- und Tetrahydrotetrazinderivate leicht entstehen, statt Hexahydrotetrazinen aber sich mit Vorliebe Fünferringverbindungen bilden. Für die oben beschriebenen Substanzen trifft diese Regel nicht zu; da jedes Stickstoffatom des Hydrazobenzoles nur ein Wasserstoffatom trägt, ist die Bildung von Fünferringen· ausgeschlossen.

Ich habe fernerhin das s-Dibenzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2NH.NH.CH_2.C_6H_5$, in den Kreis der Untersuchungen gezogen, um festzustellen, inwieweit die Ersetzung der Phenyle durch Alpharyle auf das Zustandekommen der Dreier- oder Sechserringe Einfluss hat. Bisher habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Wilbraham feststellen können, dass die Reactionsfähigkeit des Dibenzylhydrazins eine ungleich grössere, als die des Hydrazobenzols ist. Schon in kalter, verdünnter, alkoholischer Lösung erhält man mit Formaldehyd fast momentan eine krystallinische Verbindung vom Schmelzp. 133° und unter wenig abweichenden Bedingungen eine zuerst ölig ausfallende Substanz, die sich aber in Krystalle vom Schmp. 153°—154° umwandeln lässt.

Die geschilderten Reactionen des Hydrazobenzols gaben mir Veranlassung, diese interessante Verbindung auch in anderen Richtungen einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Seine leichte Umwandelbarkeit in Benzidin ist die Ursache gewesen, dass Acidylhydrazobenzole, $C_6H_5.N(COR).NH.C_6H_5$ und $C_6H_5.N(CO.R).N(CO.R).C_6H_5$, bisher nur mit den leicht reagirenden Chloriden oder Anhydriden der Säuren der aliphatischen Reihe [2]) erhalten wurden. Bei der Einwirkung des träger reagirenden Benzoylchlorides erhielt Stern (a. a. O.) nur Dibenzoylbenzidin. Ich habe gefunden, dass, wenn man die Componenten in Aether kocht und die entstehende Salzsäure durch Magnesiumoxyd unschädlich macht, das Monobenzoylhydrazobenzol, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.C_6H_5$, sich glatt gewinnen lässt. Ob bei dieser Reaction das Entstehen eines Dibenzoylderivates durch sterische Hinderungen (vgl. C. A. Bischoff a. a. O.) ausgeschlossen ist, werden weitere Versuche lehren. Auch bin ich im Begriff, das Verhalten der Chloride mehrbasischer Säuren gegen Benzidin zu studiren.

[1]) Chem. Centralbl. 1901, I, 935.

[2]) Vgl. D. Stern, Ber. 17, 380; H. Schmidt und G. Schultz, Ann. Chem. 207, 327; C. A. Bischoff, Ber. 31, 3241.

Ueber die Produkte der Einwirkung des Benzaldehydes und aliphatischer Aldehyde auf Hydrazobenzol;

von

Berthold Rassow und **Max Lummerzheim.**[1])

Im Jahre 1886 brachten Hans Cornelius und Benno Homolka[2]) eine vorläufige Mittheilung über Condensationen von Aldehyden mit Hydrazobenzol, zu der sie sich veranlasst sahen, weil H. v. Perger eine Arbeit[3]) „Ueber Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäure auf Hydrazoverbindungen" veröffentlicht hatte. Sie hoben besonders hervor, dass ihre Untersuchungen über derartige Condensationsprodukte noch nicht abgeschlossen seien und sie diese Mittheilungen zur Zeit schon brächten, um sich weitere Arbeiten auf diesem Gebiete vorzubehalten. Sie schlugen für diese neue Gruppe von Condensationsprodukten den Namen Hydrazoïne vor.

Als bereits dargestellte Hydrazoïne führen Homolka und Cornelius folgende an:

Benzhydrazoïn: bräunlich glänzende Blättchen vom Schmelzp. 55°;
Orthonitrobenzhydrazoïn: prachtvoll gelbrothe Tafeln vom Schmelzpunkt 66°;
Metamethylbenzhydrazoïn: rothgelbe Nadeln, die ziemlich lange überschmolzen bleiben, Schmelzp. 64°;
Orthooxybenzhydrazoïn: gelbbraune Täfelchen vom Schmelzp. 58°;
Orthonitrozimmthydrazoïn: hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 69°;
Furfurhydrazoïn: prachtvolle Nadeln vom Schmelzp. 59°;

am Schlusse noch erwähnend, dass sie mit der Untersuchung der Chinolinhydrazoïne bereits beschäftigt seien. Eine genauere Vorschrift zur Herstellung geben sie jedoch nur für das Benzhydrazoïn an, dieselbe lautet:

„Man erhitzt ein Gemenge von 1 Molekül Hydrazobenzol mit sehr wenig mehr als 1 Mol. Benzaldehyd im Oelbade so lange auf 120°—150°, bis keine Wasserabspaltung mehr statt-

---

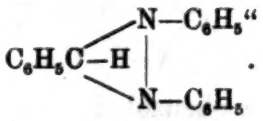
[1]) Vgl. die Inaug.-Diss. von M. Lummerzheim, Leipzig 1899.
[2]) Ber. 19, 2239. [3]) Wien. Mon. 7, 191.

findet, was man daran erkennt, dass eine herausgenommene Probe beim Uebergiessen mit Eiswasser sofort erstarrt. Hierauf destillirt man den überschüssigen Aldehyd im Wasserdampfstrom ab, löst das erhaltene Condensationsprodukt in heissem Alkohol auf und versetzt heiss mit so viel Wasser, das eben eine schwache Trübung eintritt, worauf beim Erkalten das Benzhydrazoïn in schönen bräunlich gelben Blättchen — bei langsamer Ausscheidung, sowie beim Krystallisiren aus dem überschmolzenen Zustande in langen Nadeln — vom Schmelzpunkt 55° auskrystallisirt.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{19}H_{16}N_2$ stimmen:

Berechnet:	Gefunden:
C = 83,90	83,70 %
H = 5,89	6,00 „
N = 10,29	10,40 „.

Das Benzhydrazoïn entsteht demnach durch Vereinigung von 1 Mol. Hydrazobenzol mit 1 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von 1 Mol. H_2O; seine Constitution wird ohne Zweifel durch folgende Formel ausgedrückt:



In den Berichten des Jahres 1887 wird ein Auszug aus einer Patentschrift, vom 7. August 1886 datirend, mitgetheilt, worin Cornelius das soeben angeführte Verfahren allgemein zur Herstellung der Hydrazoïne angiebt und über Eigenschaften der Hydrazoïne schreibt:

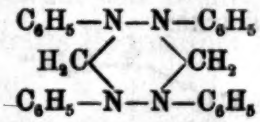
„Die Hydrazoïne besitzen schön gelbe, gelbrothe, braunrothe bis bordeauxrothe Färbungen und liefern (soweit sie nicht selbst Sulfosäuren sind) durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure Sulfosäuren, welche die thierische Faser aus neutraler Lösung direct anfärben."

Da weder Cornelius und Homolka, noch auch H. von Perger jemals wieder etwas dieses Gebiet Betreffendes veröffentlicht haben und die oben angeführten Eigenschaften der Hydrazoïne höchst auffallende waren, wurde das Verhalten des Hydrazobenzols gegen Aldehyde erneuter Untersuchung unterworfen.

Das zu den folgenden Versuchen nöthige Hydrazobenzol wurde aus käuflichem Azobenzol durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in siedendem Alkohol, nach den Angaben von Gattermann[1]), dargestellt. Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten empfiehlt es sich jedoch, die entfärbte alkoholische Lösung nur in verdünnte schweflige Säure einzufiltriren, und nicht damit zu kochen, weil sich sonst immer beträchtliche Mengen Benzidin bilden. Das aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisirte Hydrazobenzol bildete farb- und geruchlose Täfelchen vom Schmelzp. 126°—127°; weder der von A. W. Hofmann[2]) angegebene campherartige Geruch noch der von demselben Forscher beobachtete Schmelzp. 131° liessen sich jemals bemerken.

I. Die Produkte der Einwirkung von Formaldehyd auf Hydrazobenzol.

1. 1,2,4,5-Tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin (Diformhydrazoïn),



Kocht man Hydrazobenzol in absolutem Alkohol unter Zusatz der äquimolekularen Menge Formaldehyd (käufliche, wässrige Lösung von etwa 40% Gehalt), so erstarrt der Kolbeninhalt nach 25—30 Minuten krystallinisch. Das Hauptprodukt der Reaction, das Tetraphenylhexahydrotetrazin, erhält man am schnellsten rein nach folgender Vorschrift:

2 Grm. reines Hydrazobenzol werden in 10 Grm. 90procent. Alkohol heiss gelöst, sofort 1,5 Grm. 38—40procent. wässrige Formaldehydlösung zugegeben, der Kolben mit einem Wattebausch verschlossen und schnell nochmals bis zum beginnenden Sieden erhitzt, darauf erkalten gelassen. Nach einigen Stunden ist das Ganze erstarrt. Man erhält nach dem Absaugen und Auswaschen mit 90procent. Alkohol von ca. 40°—50° eine rein weisse Substanz vom Schmelzp. 198°—199°.

---

[1]) Praxis des organischen Chemikers.

[2]) JB. 1863, 424.

Tetraphenylhexahydrotetrazin bildet rein weisse, mikroskopisch kleine Krystallblättchen vom Schmelzp. 198°—199°. Es ist sehr schwer in Aether und Petroläther, schwer in Alkohol löslich, leicht löslich dagegen in Benzol, woraus es sich gut umkrystallisiren lässt. Beim langsamen Erkalten einer nicht zu concentrirten Lösung in Benzol scheiden sich glasartig durchsichtige grössere Krystallcomplexe ab, die ziemlich viel Benzol einschliessen, an der Luft schon während des Absaugens rasch verwittern, undurchsichtig werden und zerfallen. Aus absolutem Alkohol erhält man es in glänzendweissen rhombischen Krystallen. In feuchtem Zustande wird es an der Luft leicht gelb, trocken und völlig rein ist es aber ziemlich luftbeständig und wird erst nach längerer Zeit schwach gelb.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2202 Grm. Subst. gaben 0,6432 Grm. CO_2 u. 0,1239 Grm. H_2O.

II. 0,2069 Grm. Subst. gaben 0,6060 Grm. CO_2 u. 0,1145 Grm. H_2O.

III. 0,1960 Grm. Subst. gaben 24,2 Ccm. N bei einer Temperatur von 20° und einem Barometsrstand von 756 Mm.

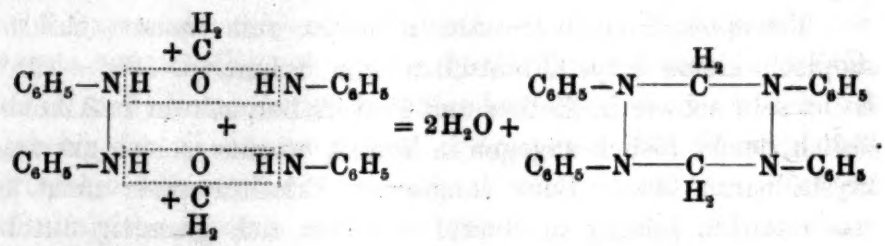
IV. 0,2008 Grm. Subst. gaben 25,8 Ccm. N bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstand von 755 Mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 79,60	79,66	79,88	—	—
H = 6,12	6,25	6,10	—	—
N = 14,28	—	—	14,05	14,54 %.
100,00				

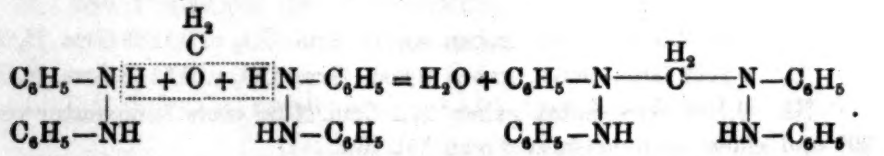
Eine Molekulargewichtsbestimmung mit Hülfe der Siedepunkterhöhungsmethode nach Beckmann ergab folgende Zahlen. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Menge des Lösungsmittels .	15,2167 Grm.	15,2167 Grm.	15,2167 Grm.
Menge der Substanz . . .	0,1375 „	0,2469 „	0,4009 „
Erhöhung des Siedepunktes .	0,068°	0,109°	0,169°
Gefundenes Molekulargewicht	355	398	415

Aus diesen Zahlen ergiebt sich mit Sicherheit das Molekulargewicht 392. Es sind mithin je 2 Mol. Hydrazobenzol und Formaldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser nach folgendem Schema zusammengetreten:



Es tritt hierbei der Sauerstoff des Aldehyds mit dem Wasserstoff zweier Imidgruppen zusammen aus, die zwei verschiedenen Molekülen Hydrazobenzol angehören. Damit war die Möglichkeit nahe gelegt, dass nur 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Hydrazobenzol zusammentreten könnte unter Entstehung eines Condensationsproduktes, das noch zwei unveränderte Imidgruppen enthalten müsste. Der Process müsste dann nach folgender Formel verlaufen:



Wir werden weiter unten sehen, dass auch diese Reaction sich realisiren lässt.

Tetraphenylhexahydrotetrazin ist gegen Alkalien ziemlich beständig, gegen Säuren dagegen sehr empfindlich. Durch concentrirte Salzsäure wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald aufgespalten unter Benzidinumlagerung des Hydrazobenzols; verdünnte Salzsäure und Essigsäure bewirken diese Spaltung erst in der Wärme.

Um festzustellen, in welchem Grade die vier Phenylgruppen des Tetrazins reactionsfähig seien, wurden Versuche zur Nitrirung und Sulfonirung des Tetraphenylhexahydrotetrazins angestellt.

Einwirkung von Salpetersäure.

Fein zerriebenes Tetrazin wurde in kleinen Portionen nach und nach in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41, die in Eiskochsalzgemisch gekühlt wurde, eingetragen, einige Stunden bei Eiskühlung stehen gelassen und darauf bis zum Sieden erhitzt, wobei Lösung erfolgte. Die beim Erkalten der tiefrothen Lösung erhaltenen Krystalle von ziegelrother Färbung

wurden wiederholt aus heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41 umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzp. 210° zeigten. Dieselben waren nur schwer in Alkohol, Aether und Petroläther löslich, etwas leichter in Benzol, leicht in heissem Aceton und heissem Eisessig.

Die Analysenergebnisse waren folgende:

I. 0,1918 Grm. Subst. gaben 0,2930 Grm. CO_2 u. 0,0375 Grm. H_2O.
II. 0,1935 Grm. Subst. gaben 0,2952 Grm. CO_2 u. 0,0363 Grm. H_2O.
III. 0,1385 Grm. Subst. gaben 29,00 Ccm. N bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstand von 749,5 Mm.
IV. 0,1385 Grm. Subst. gaben 28,00 Ccm. N bei einer Temperatur von 24° und einem Barometerstand von 753 Mm.

Daraus berechnen sich:

	I.	II.	III.	IV.
C =	41,66	41,60	—	—
H =	2,17	2,08	—	—
N	—	—	23,39	22,65 %.

Für ein Oktonitrotetraphenylhexahydrotetrazin der Formel $C_{26}H_{16}N_{12}O_{16}$ berechnen sich:

C =	41,48 %
H =	2,12 „
N =	22,34 „
O =	34,06 „
	100,00 %.

Bei Versuchen, den Körper durch Umkrystallisiren aus heissem Aceton zu reinigen, zeigte es sich, dass er nicht einheitlich war. Es gelang, aus ihm geringe Mengen schön glänzender dunkelrother, derber Nadeln vom Schmelzp. 222° zu isoliren; die Hauptmenge wurde in Form feiner seidenglänzender orangegelber Nadeln vom Schmelzp. 218° erhalten. Von den dunkelrothen Nadeln vom Schmelzp. 222° wurden nur so geringe Mengen gewonnen, dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.[1])

Die Analysen der orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 218° führten zu folgenden Resultaten:

[1]) Dem Aussehen und dem Schmelzpunkte nach ist diese Verbindung p-Dinitroazobenzol; ihre Anwesenheit in dem Rohprodukte erklärt den zu hohen Kohlenstoffgehalt der ersten Analysen.

I. 0,1562 Grm. Subst. gaben 0,2313 Grm. CO_2 u. 0,0293 Grm. H_2O.
II. 0,2453 Grm. Subst. gaben 0,3696 Grm. CO_2 u. 0,0430 Grm. H_2O.
III. 0,2757 Grm. Subst. gaben 0,4015 Grm. CO_2 u. 0,0514 Grm. H_2O.

Daraus berechnen sich:

	I.	II.	III.
C =	40,39	41,09	39,77 %
H =	2,08	1,94	2,07 „.

Die Analysen wurden im geschlossenen Rohr ausgeführt, die Substanz war jedoch sehr schwer verbrennbar, worauf vielleicht die geringe Uebereinstimmung der Resultate zurückzuführen ist.

Es berechnen sich für Tetranitroazobenzol $C_{12}H_6N_6O_8$:

C =	39,77 %
H =	1,65 „
N =	23,21 „
O =	35,36 „
	99,99 %,

so dass durch die Analysen nicht mit Sicherheit festgestellt war, ob ein Oktonitrotetraphenylhexahydrotetrazin oder Tetranitroazobenzol vorlag. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunkterhöhungsmethode mit Aceton als Lösungsmittel führte zu keinem sicheren Resultate, da Aceton die in Tablettenform gebrachte Substanz zu schlecht löste.

Bei der wiederholten Darstellung des Nitroproduktes erhielten wir namentlich aus den bei erstmaligem Umkrystallisiren aus Aceton zuerst sich ausscheidenden Antheilen die beschriebenen orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 218°. Die oben erwähnten derben, dunkelroth glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 222° konnten trotz sorgfältigen Aufarbeitens der aus den Mutterlaugen durch Einengen erhaltenen Nebenprodukte nicht wieder isolirt werden. Die orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 218° wurden noch dreimal aus Aceton umkrystallisirt, behielten dabei aber den Schmelzp. 218° bei. Sie wurden erst im evacuirten Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet und darauf noch ca. 10 Stunden lang mit Unterbrechungen bei 100° getrocknet, wobei noch ein geringer Gewichtsverlust eintrat, der Schmelzpunkt hatte sich jedoch nicht verändert.

I. 0,2640 Grm. Subst. gaben 0,3864 Grm. CO_2 u. 0,0480 Grm. H_2O.
II. 0,2785 Grm. Subst. gaben 0,4065 Grm. CO_2 u. 0,0510 Grm. H_2O.

Ber. für Tetranitroazobenzol $C_{12}H_6N_8O_8$:	Gefunden: I.	II.
C = 39,77	39,91	39,80 %
H = 1,65	2,02	2,03 „ .

Ein o-p-Tetranitroazobenzol ist von Willgerodt und Hermann[1]) hergestellt worden; dieselben haben folgende Analysenresultate bekommen:

I.	II.
C = 40,00	39,66 %
H = 1,90	2,16 „ ,

also ebenfalls etwas mehr Kohlenstoff gefunden, als sich erwarten lässt. Willgerodt und Hermann geben für ihr o-p-Tetranitroazobenzol den Schmelzp. 222° an und erhielten es beim Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig in orangefarbenen Tafeln.

Als Vergleichsobject versuchten wir das o-p-Tetranitroazobenzol nach den Angaben Willgerodt's herzustellen, indem wir o-p-Dinitroazobenzol mit einem Ueberschuss rauchender Salpetersäure kochten, nach dem Erkalten mit Wasser fällten und den erhaltenen gelben Körper aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirten. Wir erhielten jedoch hierbei bernsteingelbe Nadeln vom Schmelzp. 247° und nicht, wie Willgerodt und Hermann, orangefarbige Tafeln vom Schmelzp. 222°. Trotz mehrfachen Wiederholens des Versuches gelang es uns nicht, ein o-p-Tetranitroazobenzol vom Schmelzp. 222° zu erhalten.

Ja schon bei der Bereitung des sogenannten o-p-Dinitrobenzols von J. V. Janowski[2]) stiessen wir auf so viel Ungenauigkeiten in Bezug auf die Angabe der Schmelzpunkte und der Trennungsmethoden, dass wir, um der Arbeit nicht eine gänzlich neue Richtung zu geben, auf die Herstellung von Vergleichspräparaten verzichteten.[3])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 129.

[2]) Wien. Mon. 7, 124.

[3]) Inzwischen ist von A. Werner und E. Stiasny (Ber. 32, 3256) unter den Nitroazo-, Nitroazoxy- und Nitrohydrazobenzolen gründlich aufgeräumt worden. Aus dieser Publication geht hervor, dass das o-p-Dinitroazobenzol von Janowsky nur unreines p-Dinitroazobenzol war; es konnte uns daher allerdings seine Darstellung nicht gelingen.

Rassow.

Wenn aus dem Tetraphenylhexahydrotetrazin bei Einwirkung von Salpetersäure ein Tetranitroazobenzol entstanden sein sollte, so musste zunächst unter Aufspaltung Hydrazobenzol und daraus natürlich sofort Azobenzol entstanden sein. Wir versuchten daher das Azobenzol zu isoliren, noch bevor Nitrirung eingetreten war. Wir hatten beobachtet, dass beim Eintragen des Tetrazins in gekühlte Salpetersäure dasselbe stets sehr bald zusammenklumpte, so dass dann die Einwirkung der Salpetersäure in der Kälte nur langsam erfolgen konnte, und meistens die völlige Lösung erst beim Erhitzen eintrat. Um nun dieses Zusammenklumpen zu vermeiden, wurden 10 Grm. Tetrazin mit reinem, trocknen Seesand gemischt und in kleinen Portionen nach und nach in 200 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41, die in Eiskochsalzmischung gekühlt wurde, eingetragen. Die Temperatur blieb hierbei stets unter -10^0; braune Dämpfe traten nicht auf. Das Tetrazin ging ohne zusammenzuklumpen sehr bald in Lösung; dieselbe war Anfangs dunkelgrün, wurde aber sehr bald dunkelbraun. Nach einigem Stehen in der Eiskälte wurde die Lösung mit viel Wasser verdünnt und von dem ausgeschiedenen dunkelbraunen Pulver abgesaugt. Dieses wurde gut ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, wobei es, abgesehen von einem geringen harzigen, braunrothen Rückstande, leicht in Lösung ging. Diese Lösung wurde noch heiss mit Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung versetzt und schied dann beim Erkalten lange, braunrothe Nadeln vom Schmelzp. 68^0 aus, die sich als Azobenzol erwiesen. Die Mutterlaugen schieden nach dem Einengen noch reichliche Mengen Azobenzol in Form dünner glänzender Blättchen aus.

Da also schon bei Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte auf das Tetrazin glattweg Azobenzol entsteht, darf wohl als ausgeschlossen gelten, dass die erhaltenen orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 218^0 ein Nitroderivat dieses Tetrazins sein könnten, sie müssen vielmehr auf Grund der gefundenen Analysenzahlen als ein Tetranitroazobenzol betrachtet werden. In welchem Verhältniss es zu dem Tetranitroazobenzol von Willgerodt und Hermann steht, müssen spätere Versuche lehren.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Diformhydrazoïn.

5 Grm. fein zerriebenes Diformhydrazoïn wurden nach und nach in 50 Grm. concentrirte Schwefelsäure, die in Eiskochsalzmischung gekühlt wurde, eingetragen und 30 Minuten lang in der Eismischung stehen gelassen, wobei völlige Lösung erfolgte. Die tiefbraune Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich ein schmutzig gelber amorpher Niederschlag ausschied, derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Kochen dieses Niederschlages mit Alkohol gingen kleine Mengen Azobenzol in Lösung, der Rest wurde längere Zeit mit concentrirter Sodalösung gekocht und löste sich dabei bis auf geringe Spuren eines braunen Harzes auf. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten weisse glänzende Krystallblättchen aus, die nach dem Absaugen an der Luft sehr bald eine schwach röthlich-violette Farbe annahmen. Diese Blättchen zeigten in wässriger Lösung die von Claus und Riesler[1]) angegebene Benzidinreaction, indem die Lösung beim Schütteln mit äusserst geringen Spuren Brom sich sofort blau färbte. Auch die von Paul Julius[1]) angegebene Benzidinreaction wurde mit Erfolg ausgeführt. Dieselbe besteht darin, dass eine heiss gesättigte wässrige Lösung von Benzidin mit einer Lösung von rothem chromsauren Kali sofort einen äusserst voluminösen, aus verfilzten Nadeln bestehenden, tiefblauen Niederschlag giebt.

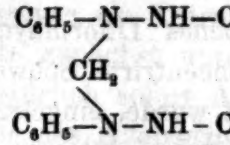
Es war also auch durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte Aufspaltung und dann Benzidinumlagerung eingetreten.

Die von dem beim Aufgiessen auf Eis sich ausscheidenden Niederschlage abfiltrirte, noch etwas braun gefärbte Schwefelsäure schied beim Neutralisiren mit Natronlauge noch geringere Mengen eines schmutziggelben Niederschlages aus. Derselbe war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und bestand aus einem Gemenge von Benzidinsulfonsäuren, vielleicht auch etwas Benzidinsulfon enthaltend. Auf eine Isolirung der einzelnen Bestandtheile wurde verzichtet.

[1]) Ber. 14, 82.

[2]) Wien. Mon. 5, 194.

2. Methenbishydrazobenzol (Monoformhydrazoïn),



Die Umsetzung von 2 Mol. Hydrazobenzol mit 1 Mol. Formaldehyd verläuft nicht ganz einfach. Erwärmt man die Ingredienzien in dem angegebenen Verhältniss in alkoholischer Lösung, so tritt sehr bald Rothfärbung ein und erst nach einigen Tagen scheidet sich neben Azobenzol das eben beschriebene Tetraphenylhexahydrotetrazin vom Schmelzp. 198° bis 199° aus. Es wird also das Hydrazobenzol, soweit es nicht zur Bildung von Tetrazin verwandt wird, beim Erhitzen oxydirt, vielleicht sogar zum Theil auf Kosten des Formaldehyds, wenigstens war die Ausbeute an Condensationsprodukt stets bedeutend geringer, als sich nach den gemachten Erfahrungen erwarten liess. — Erst nachdem die Versuche so angeordnet waren, dass die grosse Oxydirbarkeit des Hydrazobenzols nicht mehr störte, gelang es das gewünschte Produkt zu fassen. Die beste Ausbeute erzielten wir nach folgendem Verfahren:

2 Grm. Hydrazobenzol wurden in 10 Grm. 90procent. Alkohol heiss gelöst, die Lösung einige Minuten abkühlen gelassen, jedoch nicht bis zur beginnenden Ausscheidung des Hydrazobenzols, dann mit 20 Tropfen (ca. 1 Grm.) wässriger 38—40procent. Formaldehydlösung gemischt und erkalten gelassen. Bereits nach ca. 10 Minuten beginnt die Ausscheidung weisser Krystalle, die sich durch wiederholtes Schütteln beschleunigen lässt. Nach 5 Stunden wurde abgesaugt, mit 90procent. Alkohol ausgewaschen und so fast weisse Krystalle vom Schmelzp. 142° erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 145°—146° zeigten. Bei langsamem Erkalten nicht zu concentrirter Lösungen erhält man die Substanz in Form weisser, glänzender, rhomboëdrischer Tafeln.

Es ist nothwendig, diese Vorschrift auf's Genaueste innezuhalten, denn sobald man den Formaldehyd noch während des Siedens zusetzt oder nach Zusatz desselben nochmals erwärmt, erhält man stets nur das Tetrazin vom Schmelzp. 198° bis 199°.

Die Mutterlaugen schieden, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, nach einigen Tagen noch geringe Mengen einer gelbweissen Krystallmasse vom Schmelzp. 195°—196° ab, der aber nach wiederholtem Umkrystallisiren auf 198° bis 199° stieg.

Nach dieser Vorschrift wurden Ausbeuten an Methenbishydrazobenzol vom Schmelzp. 145°—146° von 70%—80% erzielt. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man die Substanz sofort fast analysenrein. Als bestes Lösungsmittel zum Umkrystallisiren erwies sich hochsiedender Petroläther.

Analysen:

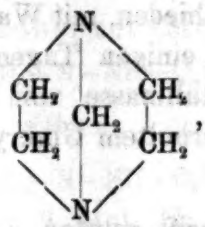
I. 0,2001 Grm. Subst. gaben 0,5791 Grm. CO_2 u. 0,1252 Grm. H_2O.
II. 0,2043 Grm. Subst. gaben 0,5910 Grm. CO_2 u. 0,1173 Grm. H_2O.
III. 0,1842 Grm. Subst. gaben 24,10 Ccm. N bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstand von 754 Mm.

Berechnet für $C_{25}H_{24}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 78,95	78,93	78,89	—
H = 6,32	6,95	6,37	—
N = 14,73	—	—	14,70 %
100,00.			

Das Methenbishydrazobenzol bildet glänzende, rein weisse rhombische Krystalle vom Schmelzp. 145°—146°. Es ist in Aether, Aceton und Benzol schon bei Zimmertemperatur leicht löslich, in 90procent. Alkohol heiss ziemlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft leicht gelb. In hochsiedendem Petroläther ist es etwas schwerer löslich, lässt sich daraus aber gut umkrystallisiren. In feuchtem Zustande wird es an der Luft gleichfalls leicht gelb; trocken und rein ist es aber luftbeständig. Durch Säuren wird es noch leichter aufgespalten als das Diformhydrazoïn, so durch Eisessig schon in der Kälte.

Es sei hier erwähnt, dass ein von Rosdalski[1]) durch Kondensation von Piperazin mit Formaldehyd dargestelltes Methylenpiperazin der Formel

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 22.



welches ja auch die Gruppe >N—CH_2—N< enthält, gleichfalls gegen Säuren sehr unbeständig ist, indem es schon durch verdünnte Essigsäure in Piperazin und Formaldehyd gespalten wird.

Wie beim Vergleich der beiden Darstellungsvorschriften ersichtlich ist, sind für die Entstehung des einen oder des anderen Produktes aus Formaldehyd und Hydrazobenzol weniger die Mengenverhältniss, in denen man Hydrazobenzol und Formaldehyd auf einander einwirken lässt, bestimmend, als vielmehr die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet. Bei der Siedetemperatur des Alkohols entsteht stets der bei 198° schmelzende Körper, auch wenn Hydrazobenzol im Ueberschuss vorhanden ist, während bei etwas niederer Temperatur der bei 145° schmelzende Körper, das Methenbishydrazobenzol, erhalten wird.

Zum Beweis für die Constitution des Methenbishydrazobenzols wurde zunächst eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen und zwar nach der Siedepunkterhöhungsmethode mit Benzol als Lösungsmittel.

Dieselbe ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Menge des Lösungsmittels	16,33 Grm.	16,33 Grm.	16,33 Grm.
Menge der Substanz	0,2938 Grm.	0,4988 Grm.	0,7478 Grm.
Erhöhung des Siedepunktes	0,120°	0,195°	0,310°
Gefundenes Molekulargewicht	400	418	394
Berechnet für $C_{25}H_{24}N_4$	380	—	—

Um das Vorhandensein von zwei noch erhalten gebliebenen Imidgruppen nachzuweisen, versuchte ich das Methenbishydrazobenzol nochmals mit Formaldehyd zu condensiren, um so zu dem Tetrazin zu gelangen.

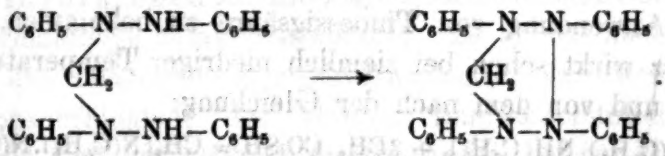
1,25 Grm. Methenbishydrazobenzol wurden in 25 Grm. absolutem Alkohol gelöst und noch heiss 10 Tropfen 40procent. wässrige Formaldehydlösung zugegeben, darauf wurde die

Lösung nochmals bis zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Ueber Nacht hatten sich 0,6 Grm. Krystalle vom Schmelzp. 196°—197° (soll 198°) abgeschieden. Die Mutterlaugen wurden bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und schieden noch weitere 0,4 Grm. Substanz vom Schmelzp. 194°—195° ab, die durch anhaftendes Azobenzol gelblich gefärbt war.

Dass das Tetrazin thatsächlich aus dem Methenbishydrazobenzol durch erneute Condensation mit Formaldehyd entstanden war und nicht etwa durch irgend welche Umlagerung oder durch Abspaltung von Hydrazobenzol, wird durch folgenden Versuch erwiesen.

1 Grm. Methenbishydrazobenzol wurde in 20 Grm. absolutem Alkohol gelöst und die Lösung einige Minuten lang im Sieden erhalten; es hatten sich beim Erkalten und aus den Mutterlaugen nach dem Versetzen mit Wasser in summa 0,8 Grm. unveränderte Methenverbindung ausgeschieden, das Tetrazinderivat war nicht mit entstanden.

Wir versuchten sodann das Methenbishydrazobenzol zu oxydiren, um durch Eliminirung der beiden Imidwasserstoffatome einen Fünferring mit vier Stickstoffatomen zu schliessen:



Leider waren diese Versuche vollständig ergebnisslos. Wir können uns daher mit der Aufzählung der Oxydationsmittel begnügen: Eisenchlorid, rothes chromsaures Kalium in Essigsäurelösung, salpetrige Dämpfe in Alkohollösung, Wasserstoffsuperoxyd in Aether, gelbes Quecksilberoxyd, Nitrobenzol. Alle diese Mittel lieferten entweder Azobenzol oder liessen die Methenverbindung unangegriffen.

Zur Charakterisirung der Imidogruppen im Methenbishydrazobenzol wurde die Gewinnung einer Nitroso- und der Acetylverbindung angestrebt.

A. v. Baeyer[1]) hat vor längerer Zeit Hydrazobenzol mit salpetriger Säure behandelt und dabei bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Ber. 2, 683.

peratur nur Azobenzol, bei Eiskochsalzkühlung ein Nitrosohydrazobenzol in Form gelber Nadeln erhalten. Dieselben sind nur bei Temperatur unter $-10°$ beständig, bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen sie in Stickoxyd und Azobenzol und verpuffen beim Erwärmen. Der analoge Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

2 Grm. Methenbishydrazobenzol wurden in 200 Grm. Alkohol gelöst, die Lösung in Eiskochsalzmischung gut gekühlt und eine Stunde lang salpetrige Säure eingeleitet. Es hatte sich eine geringe Menge einer schmutziggelben Substanz abgeschieden, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig war, beim Erwärmen aber sehr bald verpuffte. Da die erhaltenen Mengen äusserst klein waren, musste auf eine Analyse verzichtet werden. Die Mutterlaugen schieden nach dem Verdünnen mit Wasser reichliche Mengen Azobenzol aus; hauptsächlich war also Oxydation erfolgt.

Die Acetylirung des Methenbishydrazobenzols durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid war von vorneherein ausgeschlossen, weil die bei diesen Reactionen in Freiheit gesetzten Säuren die Hauptmenge der Hydrazoverbindung sofort gespalten hätten. Wir versuchten aber die gewünschte Substanz durch Anwendung von Thioessigsäure zu bekommen. Dieses Reagenz wirkt schon bei ziemlich niedriger Temperatur acetylirend, und von dem nach der Gleichung:

$$CH_2[N(C_6H_5).NH.C_6H_5]_2 + 2CH_3.CO.SH = CH_2[N(C_6H_5).N(CO.CH_3).C_6H_5]_2 + 2H_2S,$$

frei werdenden Schwefelwasserstoff sollte man keine spaltende Wirkung vermuthen.

1. 2 Grm. Methenbishydrazobenzol wurden mit 10 Grm. Thioessigsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und darauf die Lösung erkalten gelassen. Am nächsten Tage wurde die klar gebliebene Lösung mit 10 Grm. Alkohol gemischt und darauf mit Wasser gefällt. Es schied sich eine schmutzigweisse Masse vom Schmelzp. 156° aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde dieselbe in Form weisser Krystalle vom Schmelzp. 159° erhalten.

2. 2 Grm. Methenbishydrazobenzol wurden mit 10 Grm. Thioessigsäure übergossen, wobei sehr bald Lösung eintrat, dieselbe wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach

ca. 20 Stunden begann die Ausscheidung weisser Krystalle. Nach drei Tagen wurde abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und so wiederum Krystalle vom Schmelzp. 159° erhalten. Die Mutterlaugen schieden beim Fällen mit Wasser noch etwas unreine Substanz aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gleichfalls den Schmelzp. 159° zeigte.

0,2164 Grm. Subst. gaben 0,5890 Grm. CO_2 und 0,1299 Grm. H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{28}N_4O_2$:	für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 75,00	74,34	74,23 %
H = 6,05	6,19	6,65 „
N = 12,05	12,39	
O = 5,90	7,08	
100,00	100,00	

Das Produkt zeigt den Schmelzpunkt und das Verhalten des Monoacetylhydrazobenzols. Es war also auch hier die Spaltung, aber keine Umlagerung, sondern Acetylirung des Hydrazobenzols eingetreten.

In ätherischer Lösung greift die Thioessigsäure das Methenbishydrazobenzol in der Kälte nicht an; beim Erwärmen wirkt sie spaltend.

Schliesslich wurde der umgekehrte Versuch gemacht und Acetylhydrazobenzol unter den verschiedensten Bedingungen mit Formaldehyd zusammengebracht. Es gelang aber auch so nicht, das Diacetylmethenbishydrazobenzol darzustellen. Die Reactionsunfähigkeit des zweiten Imidwasserstoffatoms im Hydrazobenzol hat auch C. A. Bischoff[1]) bei der Einwirkung von Bromfettsäurebromiden auf Hydrazobenzol beobachtet.

II. Produkte der Einwirkung von Acetaldehyd auf Hydrazobenzol.

Die Reaction zwischen Acetaldehyd und Hydrazobenzol wurde ursprünglich ganz ähnlich eingeleitet wie beim Formaldehyd.

3,7 Grm. Hydrazobenzol wurden in 30 Grm. absolutem Alkohol heiss gelöst, der Lösung 1 Grm. Acetaldehyd zugegeben und das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach einer Stunde hatte sich unter Gelbfärbung der

[1]) Ber. 31, 3271.

Lösung ein röthlich gelbes, zähes Oel abgeschieden, das aber beim Erkalten nach einiger Zeit, zumal wenn öfters andauernd geschüttelt wurde, erstarrte. Nach einigen Tagen wurde abgesaugt, mit 90procent. Alkohol ausgewaschen und so eine gelblich weisse Masse vom Schmelzp. 146°—148° erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 90procent. Alkohol fast rein weiss wurde und den Schmelzp. 150°—151° zeigte.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Hydrazobenzol tritt also sehr bald eine Rothfärbung ein, verursacht durch die Entstehung von Azobenzol. Beim Umkrystallisiren des damit verunreinigten Reactionsproduktes erleidet man stets bedeutende Einbusse, da auch fast reines Produkt bei erneutem Umkrystallisiren immer wieder sich färbt, oftmals sich durch Abkühlen allein nicht wieder ausscheidet und beim Fällen mit Wasser nur als rothgelbe Schmiere erhalten werden kann, die dann nur schwer wieder fest wird.

Es kam also darauf an, diese Rothfärbung zu vermeiden und zu versuchen, direct ein reines Produkt zu erhalten. Dies gedachten wir zu erreichen, indem wir erstens ein längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung vermieden und ausserdem einen Ueberschuss von Aldehyd anwandten, damit sicher alles Hydrazobenzol zur Condensation verbraucht würde und kein Azobenzol mehr entstehen könnte.

3 Grm. Hydrazobenzol wurden in 30 Grm. absolutem Alkohol gelöst, die noch heisse Lösung mit Acetaldehyd im Ueberschuss versetzt und erkalten gelassen. Nach drei Stunden war noch keine Trübung eingetreten, wohl aber war wiederum eine deutliche Gelbfärbung bemerkbar. Es wurde Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung zugegeben, worauf sich über Nacht ein klares gelbrothes, zähes Oel absetzte. Es wurde nochmals bis zur Trübung Wasser zugesetzt und 36 Stunden lang stehen gelassen. In dieser Zeit war das Oel zu einer scheinbar amorphen Masse erstarrt, darüber hatten sich aber in reichlicher Menge gut ausgebildete gelbweisse Krystalle abgeschieden. Es gelang uns, die Krystalle von dem noch nicht ganz fest gewordenen Oel zu trennen und auf ein Saugfilter zu spülen. Nach dem Auswaschen und Trocknen betrug ihre Menge 1,8 Grm., sie waren durchsichtig, gelbweiss und zeigten den Schmelzp. 66°—67°. Nach wiederholtem Lösen in Alkohol

und Fällen mit Wasser wurden sie schliesslich rein weiss und zeigten den Schmelzp. 68°. Das Oel zeigte noch wachsartige Consistenz, es wurde mit wenig absolutem Alkohol schwach erwärmt, ging dabei Anfangs in Lösung, sehr bald aber schied sich eine gelblichweisse Masse ab und über Nacht war das Ganze zu einem Brei erstarrt. Derselbe wurde mit 90procent. Alkohol auf ein Saugfilter gespült, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 138°—140°.

Ein Theil dieser bei 138°—140° schmelzenden Substanz wurde mit absolutem Alkohol und wenig Aldehyd auf 65° erwärmt, wobei sie leicht in Lösung ging, ohne dass Gelbfärbung eintrat. Ueber Nacht war die Lösung völlig klar geblieben und hatte sich nur schwach gelb gefärbt; es wurde Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung zugegeben. Nach 24 Stunden hatten sich fast rein weisse Krystalle vom Schmelzp. 65°—68° abgeschieden.

Ein zweiter Theil der bei 138°—140° schmelzenden Substanz wurde bei 65° in absolutem Alkohol gelöst. Am nächsten Morgen hatte sich in reichlicher Menge weisse Substanz vom Schmelzp. 151° ausgeschieden.

Ein dritter Theil derselben Substanz wurde mit wenig Alkohol einige Zeit lang gekocht. Ueber Nacht schieden sich in ziemlicher Menge weisse, warzenähnliche Krystallmassen vom Schmelzp. 147°—150° ab.

Es war also bei Anwendung eines Ueberschusses von Acetaldehyd ein bei 68° schmelzender weisser Körper entstanden neben dem ursprünglichen Condensationsprodukt vom Schmelzp. 151°. Ausserdem war erwiesen, dass das bei 151° schmelzende Produkt, wenn es in alkoholischer Lösung mit neuen Mengen Acetaldehyd zusammengebracht wird, in den bei 68° schmelzenden Körper übergeht. Dagegen wird der bei 151° schmelzende Körper, wenn er nur mit Alkohol erhitzt wird, nicht verändert. Die Entstehung des bei 68° schmelzenden Körpers wird also sicher verursacht durch einen Ueberschuss von Aldehyd. Es gelang aber nicht, auf diese Weise den bei 151° schmelzenden Körper direct analysenrein zu erhalten, wohl aber nach folgendem Verfahren:

10 Grm. Hydrazobenzol werden in einem möglichst kleinen

Erlenmeyer-Kolben mit 2,5 Grm. Acetaldehyd übergossen, wobei unter eintretender Erwärmung eine syrupdicke, zähe Masse entsteht. Da die Temperatur über den Siedepunkt des Acetaldehyds steigt, wird, nachdem die Hauptreaction vorüber ist, noch soviel Aldehyd zugegeben, dass auf 10 Grm. Hydrazobenzol in Summa 2,5 Grm. Aldehyd (1 Mol. : 1 Mol.) kommen, worauf der Kolben gut verkorkt wird. Die Masse wird mit abnehmender Temperatur immer zähflüssiger und ist schliesslich beim Neigen des Gefässes fast unbeweglich. Nach 5 Stunden wird das entstandene Wasser abgegossen und die zähe Masse mit 15 Grm. absolutem Alkohol auf 40°—50° erwärmt, wobei vorübergehend Lösung erfolgt, sehr bald aber die Ausscheidung des Condensationsproduktes beginnt. Nach einigen Stunden ist fast die ganze Masse zu einem Brei erstarrt. Derselbe wird mit absolutem Alkohol auf das Saugfilter gespült, nach dem Auswaschen nochmals mit absolutem Alkohol fein zerrieben und in fast gefülltem, dicht verschlossenem Gefäss einige Stunden lang unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Dann wird möglichst schnell abgesaugt, ausgewaschen und die Substanz auf einen Thonteller aufgetragen. Die letzten Spuren anhaftenden Alkohols vertreibt man im evacuirten Exsiccator, den man mehrmals auspumpt und dazwischen jedes Mal mit trockner Kohlensäure füllt. Man erhält so 6—8 Grm. einer rein weissen Masse vom Schmelzp. 150°—151°.

Dieser Körper ist in Aether, Aceton, Benzol und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, etwas schwerer, aber immerhin noch ziemlich leicht in heissem Alkohol. Einmal gelöst bringt man ihn aber meist nur schwer wieder zur Krystallisation. Die Lösungen färben sich nach einigem Stehen leicht gelb bis gelbroth, so dass es meist nicht gelingt, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Die Verbrennungen wurden im geschlossenen Rohr ausgeführt; dabei ist grösste Vorsicht nothwendig, da selbst beim indirecten Erwärmen der Substanz die Verbrennung leicht ganz plötzlich beginnt und mit grosser Heftigkeit verläuft, so dass dann nur unsichere Resultate erhalten werden. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 0,1879 Grm. Subst. gaben 0,5487 Grm. CO_2 u. 0,1113 Grm. H_2O.
II. 0,1900 Grm. Subst. gaben 0,5543 Grm. CO_2 u. 0,1142 Grm. H_2O.

III. 0,2448 Grm. Subst. gaben 29,5 Ccm. N bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstand von 754 Mm.

IV. 0,2219 Grm. Subst. gaben 26,3 Ccm. N bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 758 Mm.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{14}H_{14}N_2$:	I.	II.	III.	IV.
C = 80,00	79,64	79,56	—	—
H = 6,66	6,58	6,67	—	—
N = 13,33	—	—	13,53	13,51 %.

Um festzustellen, ob diese Verbindung als ein Derivat des Hydrazimethylens oder des Hexahydrotetrazins anzusprechen sei, wurden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Dabei fielen die Resultate, die aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol berechnet wurden, stets etwas zu hoch aus.

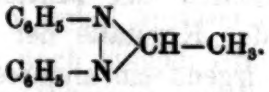
Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$: 210 Gefunden: a) 259, 287
„ „ $C_{28}H_{28}N_4$: 420 „ b) 259, 580.

Dagegen lieferte die Bestimmung der Erhöhung des Siedepunkts ein eindeutiges Resultat. Als Lösungsmittel diente wiederum Benzol.

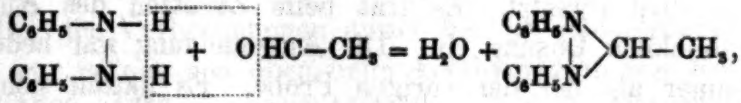
	I.	II.	III.
Menge des Lösungsmittels	20,27 Grm.	20,27 Grm.	20,27 Grm.
Menge der Substanz	0,1555 Grm.	0,3075 Grm.	0,4428 Grm.
Erhöhung des Siedepunktes	0,100°	0,170°	0,240°
Gefundenes Molekulargewicht	204	238	242

Hierdurch ist mit Sicherheit erwiesen, dass dem Körper das einfache Molekulargewicht 210 zukommt, seine Constitution ist demnach die eines

3-Methyl-1,2-diphenylhydrazimethylens,



Es ist hier der Sauerstoff des Aldehyds mit dem Wasserstoff zweier Imidgruppen, die demselben Molekül Hydrazobenzol angehören, als Wasser ausgetreten:



während beim Formaldehyd der Sauerstoff des Aldehyds mit zwei Imidwasserstoffatomen zweier verschiedener Moleküle

Hydrazobenzol reagirt. Diphenylmethylazimethylen ist gegen Säuren noch empfindlicher, als die Verbindungen des Formaldehydes mit Hydrazobenzol; es wird äusserst leicht aufgespalten und das nascirende Hydrazobenzol durch Oxydation oder Umlagerung verändert.

Während so die Aufklärung der Constitution der Verbindung vom Schmelzp. 151° verhältnissmässig einfach verlief, machte die Deutung der wohlkrystallisirenden Substanz vom Schmelzp. 68° erheblich grössere Schwierigkeiten. Die Wahrscheinlichkeit, dass in ihr ein Hexahydrotetrazinderivat oder ein Aethylidenbishydrazobenzol vorlag, war bei dem niederen Schmelzpunkt von vorneherein nicht gross. Dagegen war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass der Aldehyd sich polymerisirt oder condensirt hatte, und dann mit dem Hydrazobenzol in Reaction getreten war. Es wurden daher zuerst vergleichende Versuche angestellt, um die günstigsten Bedingungen für die Darstellung dieses Körpers zu ermitteln; und zwar wurden je $^1/_2$, 1 und 3 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Hydrazobenzol in Reaction gebracht.

1. 1,8 Grm. Hydrazobenzol wurden in 10 Grm. absolutem Alkohol gelöst, die Lösung unter Schütteln rasch abgekühlt, um so ein feines Krystallmehl zu erhalten, und dann 0,25 Grm. Acetaldehyd zugegeben, worauf sehr bald völlige Lösung erfolgte. Bereits über Nacht hatte die Ausscheidung einer gelbweissen Masse begonnen, nach einigen Tagen war das Ganze zu einem Brei erstarrt. Derselbe wurde mit Alkohol auf ein Saugfilter gespült und ausgewaschen. Es wurden 1,3 Grm. des bei 150°—151° schmelzenden Kondensationsproduktes erhalten. Beim Aufarbeiten der Mutterlauge und des Spülalkohols konnten weder Krystalle der bei 68° schmelzenden Substanz, noch auch irgend ein anderes Condensationsprodukt gefasst werden.

2. 1,8 Grm. Hydrazobenzol wurden in ganz derselben Weise wie bei vorigem Versuch behandelt und mit 0,5 Grm. Acetaldehyd versetzt. Es trat beim Zusetzen des Aldehyds augenblicklich Lösung ein. Die Ausscheidung war bedeutend langsamer als bei der vorigen Probe. Es hatten sich nach einigen Tagen schön ausgebildete gelbweisse Krystalle und nebenbei eine scheinbar amorphe Masse ausgeschieden. Nach

8 Tagen wurde abgesaugt und die Krystalle ausgelesen. Es wurden 0,5 Grm. Krystalle vom Schmelzp. 68° und 0,8 Grm. einer bei 140°—145° schmelzenden Substanz, die sich nach dem Umkrystallisiren als Acethydrazoïn vom Schmelzpunkt 150°—151° erwies, erhalten.

3. 1,8 Grm. Hydrazobenzol wurden in derselben Weise mit 1,5 Grm. Acetaldehyd zusammengebracht. Nach 3 Tagen hatte sich noch nichts ausgeschieden. Bei andauerndem Schütteln unter Zufügung von Siedesteinen begann die Krystallisation. Ueber Nacht schieden sich in reichlicher Menge Krystalle vom Schmelzp. 66°—67° aus. Die Mutterlaugen wurden noch mit Wasser gefällt und so in Summa 2,5 Grm. der bei 68° schmelzenden Substanz erhalten. Von dem bei 150°—151° schmelzenden Acethydrazoïn wurde hierbei nichts erhalten.

Bei einem Ueberschuss von Hydrazobenzol (Vers. Nr. 1) war nur das bei 150°—151° schmelzende Acethydrazoïn entstanden, und zwar war bis auf 0,03 Grm. aller angewandter Aldehyd zur Condensation verbraucht worden. Ein Aethylidenbishydrazobenzol war nicht aufzufinden, der Ueberschuss an Hydrazobenzol war nicht in Reaction getreten.

Bei Anwendung von je einem Molekül Hydrazobenzol und Acetaldehyd (Vers. Nr. 2) war Diphenylmethylhydrazimethylen vom Schmelzp. 150°—151° und auch Substanz vom Schmelzp. 68° entstanden. Bei Einwirkung von 3 Mol. Acetaldehyd auf 1 Mol. Hydrazobenzol wurde in ausgiebigster Menge die bei 68° schmelzende Substanz allein erhalten.

Der Versuch 3 erwies sich auch fernerhin als beste Darstellungsmethode für die bei 68° schmelzende Substanz, nur ist es rationeller, anstatt absoluten Alkohol dieselbe Menge (10 Grm.) 90 procent. Alkohol anzuwenden, da dann die Ausscheidung meist schon nach einigen Stunden beginnt und von vornherein ein reineres Präparat erzielt wird. Mit grösseren Mengen zu arbeiten, empfiehlt sich nicht, da dann geringere Ausbeuten oder doch ein unreineres Rohprodukt erhalten wurden.

Bei den Verbrennungen dieser bei 68° schmelzenden Substanz war es aus den oben beim Acethydrazoïn vom Schmelzpunkt 150°—151° erwähnten Gründen schwierig, gut stimmende Resultate zu erzielen; dies gelang erst, als die Substanz auf

eine längere Schicht feinen Kupferoxydes vertheilt wurde. Es wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,1939 Grm. Subst. gaben 0,5445 Grm. CO_2 u. 0,1332 Grm. H_2O.
II. 0,1852 Grm. Subst. gaben 0,5192 Grm. CO_2 u. 0,1298 Grm. H_2O.
III. 0,1820 Grm. Subst. gaben 0,5102 Grm. CO_2 u. 0,1288 Grm. H_2O.
IV. 0,2057 Grm. Subst. gaben 18,6 Ccm. N bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstand von 754,5 Mm.
V. 0,2272 Grm. Subst. gaben 20,9 Ccm. N bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 752 Mm.
VI. 0,2235 Grm. Subst. gaben 20,4 Ccm. N bei einer Temperatur von 19,5° und einem Barometerstand von 752 Mm.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C =	76,58	76,45	76,45	—	—	—
H =	7,57	7,79	7,86	—	—	—
N =	—	—	—	10,51	10,41	10,36 %.

Es berechnen sich für:

	$C_{18}H_{22}N_2O_2$:		$C_{16}H_{18}N_2O$:		$C_{18}H_{22}N_2O$:
A)	C = 72,48 %	B)	C = 75,59 %	C)	C = 76,60 %
	H = 7,38 „		H = 7,09 „		H = 7,80 „
	N = 9,40 „		N = 11,02 „		N = 9,93 „
	O = 10,74 „		O = 6,30 „		O = 5,67 „
	100,00		100,00		100,00

Eine Verbindung A = $C_{18}H_{22}N_2O_2$ könnte so zu Stande kommen, dass 3 Mol. Acetaldehyd sich zuerst mit einander condensiren und dann mit Hydrazobenzol reagiren:

$$3C_2H_4O + C_{12}H_{12}N_2 = H_2O + C_{18}H_{22}O_2.$$

Eine Verbindung B = $C_{16}H_{18}N_2O$ wird erhalten, wenn sich 2 Mol. Aldehyd zu Aldol vereinigen und dieses mit Hydrazobenzol in Reaction tritt:

$$2C_2H_4O + C_{12}H_{12}N_2 = H_2O + C_{16}H_{18}N_2O.$$

Nach dem Analysenresultat waren aber diese beiden Möglichkeiten ausgeschlossen. Die Resultate weisen auf eine Verbindung C = $C_{18}H_{22}N_2O$, also auf eine Substanz, die um ein Sauerstoffatom ärmer als A, und um C_2H_4 reicher als B ist. Ihre Bildung ist nur so zu erklären, dass 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Hydrazobenzol mit 1 Mol. Alkohol unter Austritt zweier Mol. Wasser reagirt haben:[1])

$$2C_2H_4O + C_2H_6O + C_{12}H_{12}N_2 = 2H_2O + C_{18}H_{22}N_2O.$$

[1]) Dass nicht etwa eine Krystallalkoholverbindung, $C_{18}H_{16}N_2 + C_2H_6O$, vorlag, wurde durch besondere Versuche festgestellt:

Diesen Vorgang stellen wir uns so vor: die beiden Aldehydmoleküle aldolisiren sich und veräthern sich zugleich mit dem Alkohol zu β-Aethoxybutyraldehyd, $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CHO$, und dieser reagirt weiterhin mit dem Hydrazobenzol, so dass 3-α-Aethopropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen entsteht:

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO + CH_3.CH_2.OH = H_2O + CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CHO$$

$$\begin{matrix} C_6H_5-NH \\ | \\ C_6H_5-NH \end{matrix} + OCH.CH_2.CH(O.C_2H_5).CH_3 = H_2O$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \end{matrix} \!\!> CH.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_3.$$

Das Aethopropyldiphenylhydrazimethylen bildet weisse, rhombische Krystalle vom Schmelzp. 67°—68°. Es ist bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich in Aether, Petroläther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Anilin, in Methylalkohol und in Aethylalkohol ist es in der Wärme leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung kann es bei vorsichtigem Fällen mit Wasser wieder krystallinisch erhalten werden. Durch Säuren wird es sehr leicht aufgespalten.

Zum Beweis für die Formel bestimmten wir zunächst das Molekulargewicht, und zwar nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode mit Benzol als Lösungsmittel. Dieselbe ergab folgende Zahlen:

	I.	II.
Menge des Lösungsmittels	20,38 Grm.	20,38 Grm.
Menge der Substanz	0,1917 Grm.	0,4075 Grm.
Erniedrigung des Gefrierpunktes	0,198°	0,398°
Gefundenes Molekulargewicht	233	257
Berechnetes Molekulargewicht	282	—

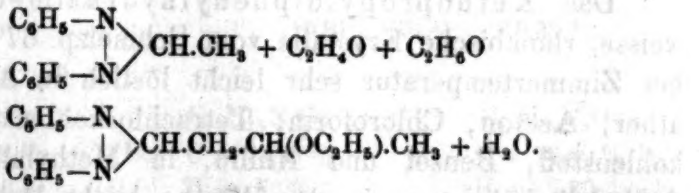
Da das Aethopropyldiphenylhydrazimethylen durch Säuren äusserst leicht zersetzt wird, versuchten wir es mit verdünnter

2 Grm. der bei 68° schmelzenden Substanz wurden in einem trocknen Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler und einer in Eiskochsalzgemisch gekühlten Vorlage verbunden war, erhitzt und dabei ein Strom trockner Kohlensäure durchgeleitet. Wir erhitzten erst 3 Stunden lang auf dem Wasserbade und dann nochmals 3 Stunden lang auf 130° bis 140°. Es war dabei nichts übergegangen, auch war kein merklicher Gewichtsverlust eingetreten. Die Substanz hatte sich etwas gelb gefärbt, zeigte einen schwachen Isonitrilgeruch und wurde nicht wieder fest.

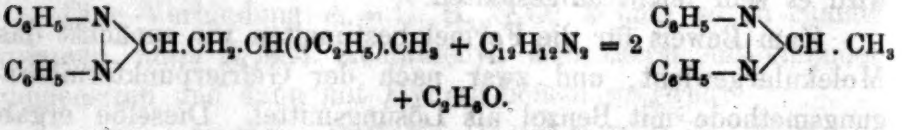
Schwefelsäure zu spalten, den mit Wasserdämpfen überdestillirten Aldehyd (β-Aethobutyraldehyd?) durch Silberoxyd zu oxydiren und in Form der zugehörigen Säure zu fassen. Der Versuch scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit des Silbersalzes der sich bildenden Säure, das beim Eindampfen der wässrigen Lösung unter Silberabscheidung und Entwicklung von Fettsäuregeruch zerfiel.

Dagegen liess sich die angenommene Constitution auf folgenden Wegen nachweisen:

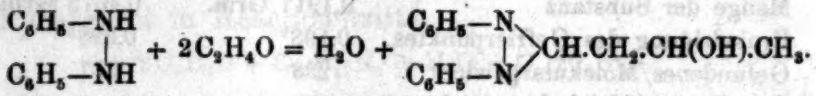
1. Durch überschüssigen Aldehyd und Alkohol entsteht die Aethopropylverbindung aus dem Methyldiphenylhydrazimethylen:



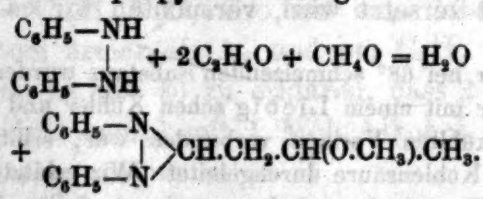
2. Die Aethopropylverbindung wird durch überschüssiges Hydrazobenzol unter Bildung des Methyldiphenylhydrazimethylens gespalten:



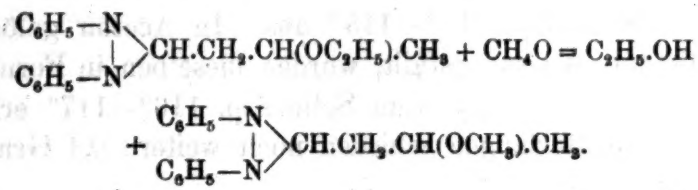
3. Lässt man Acetaldehyd und Hydrazobenzol unter Ausschluss von Alkohol z. B. in Petroläther lösung mit einander reagiren, so entsteht das Aldolderivat des Hydrazobenzols:



4. Lässt man die Reaction in Methylalkohol verlaufen, so entsteht die Methopropylverbindung:



5. Erhitzt man die Aethopropylverbindung mit Methylalkohol, so wird Aethyl durch Methyl verdrängt, und es entsteht Methopropyldiphenylhydrazimethylen:



Im Folgenden geben wir die experimentellen Belege für diese Beweisführung.

1. Methyldiphenylhydrazimethylen (Schmelzp. 151°) wurde in Alkohol gelöst, der Lösung Aldehyd im Ueberschuss zugesetzt und das Gemisch im verschlossenen Gefäss stehen gelassen. Nach 4 Tagen wurde die klar gebliebene Lösung mit Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung versetzt, sie schied nach wiederum 3 Tagen gut ausgebildete rhomboëdrische Tafeln vom Schmelzp. 68° aus.

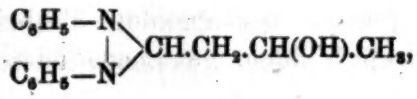
2. 0,8 Grm. Aethopropyldiphenylhydrazimethylen (Schmelzpunkt 68°) wurden in 10 Grm. absolutem Alkohol gelöst, dann 0,9 Grm. Hydrazobenzol zugegeben, nochmals bis zur Lösung erhitzt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden begann eine Ausscheidung. Ueber Nacht waren 0,5 Grm. einer weissen, bei 144°—148° schmelzenden Substanz abgeschieden. Die Mutterlaugen setzten beim Vermischen mit Wasser noch 0,4 Grm. derselben Substanz ab, die sich nach dem Umkrystallisiren als Methyldiphenylhydrazimethylen vom Schmelzpunkt 150°—151° erwies. In den letzten Mutterlaugen war noch unverändertes Hydrazobenzol neben wenig Condensationsprodukt.

3. 1,8 Grm. Hydrazobenzol wurden in 40 Grm. Petroläther gelöst, der Lösung 1,8 Grm. Acetaldehyd zugegeben und nach dem Abkühlen im verschlossenen Gefäss bei Seite gestellt. Nach 4 Tagen hatten sich 0,2 Grm. Acethydrazoïn vom Schmelzp. 151° in unreinem Zustande abgeschieden. Das Filtrat wurde im Kohlensäurestrom verdunstet, wobei eine klare, gelbe, zähe Masse, die nur einzelne Krystallcolonieen zeigte, hinterblieb. In Eiskochsalzgemisch erstarrte sie vollkommen, erweichte aber bei Lufttemperatur wieder etwas. Nach einigen Tagen wurde die wachsweiche Masse mit Aceton übergossen, dabei ging sie bei Zimmertemperatur leicht in Lösung. Auf Zusatz von Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung schieden sich über Nacht 0,9 Grm. derbe weisse Na-

deln vom Schmelzp. 110°—115° aus. In Aceton gelöst und vorsichtig mit Wasser gefällt, wurden dieselben in Form farnkrautähnlicher Krystalle vom Schmelzp. 116°—117° erhalten. Die ersten Mutterlaugen schieden noch weitere 0,4 Grm. derselben Substanz aus.

Substanz vom Schmelzpunkt 68° wurde hierbei nicht erhalten.

Die Analyse dieser bei 116°—117° schmelzenden Substanz ergab Resultate, die auf ein 3-α-Oxypropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen,



stimmen:

I. 0,1663 Grm. Subst. gaben 0,4598 Grm. CO_2 u. 0,1060 Grm. H_2O.
II. 0,1691 Grm. Subst. gaben 16,4 Ccm.³ N bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstand von 763,5 Mm.

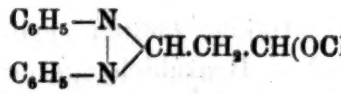
Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 75,59	75,40	—
H = 7,08	7,08	—
N = 11,02	—	11,40 %
O = 6,30	—	—
100,00		

4. 1,8 Grm. Hydrazobenzol wurden in 10 Grm. Methylalkohol gelöst, die Lösung unter Umschütteln rasch abgekühlt und 1,5 Grm. Acetaldehyd zugegeben, wobei unter deutlicher Erwärmung sofort Lösung erfolgte. Am nächsten Tage hatten sich 1,2 Grm. gut ausgebildeter weisser Krystalle vom Schmelzpunkte 81°—82° ausgeschieden. Die Mutterlaugen schieden beim Verdünnen mit Wasser noch 0,8 Grm. derselben Substanz ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol wurde der Körper in schön glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 81°—82° erhalten, der Körper entsteht also in fast quantitativer Ausbeute sofort analysenrein.

I. 0,1998 Grm. Subst. gaben 0,5550 Grm. CO_2 u. 0,1340 Grm. H_2O.
II. 0,1808 Grm. Subst. gaben 16,7 Ccm. N bei einer Temperatur von 16,5° und einem Barometerstand von 759 Mm.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 76,12	75,76	—
H = 7,46	7,46	—
N = 10,45	—	10,70 %
O = 5,97	—	—
100,00		

Das 3-α-Methopropyl-1,2-diphenylhydrazimethylen,



bildet glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzp. 81°—82°. Es ist bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Anilin, in Methylalkohol und in Aethylalkohol ist es beim Erwärmen leicht löslich und kann daraus gut umkrystallisirt werden. Durch Säuren wird es sehr leicht aufgespalten.

5. Geuther[1]) hat nachgewiesen, dass in den Acetalen die Alkyle mit höherer Kohlenstoffanzahl relativ leicht durch Radicale mit geringerer Kohlenstoffanzahl ersetzbar sind, so hat er z. B. Diäthylacetal, indem er es 2 Tage lang im Rohr mit Methylalkohol auf 125° erhitzte, glatt in Dimethylacetal übergeführt, während nur wenig Methyläthylacetal entstanden war.

Wenn nun die beiden alkylirten α-Oxypropylhydrazimethylene die oben angegebene Constitution hatten, so war anzunehmen, dass es gelingen würde, die Aethylverbindung durch Erhitzen mit Methylalkohol in die Methylverbindung überzuführen.

α-Aethopropyldiphenylhydrazimethylen (Schmelzpunkt 68°) wurde mit dem Fünffachen seines Gewichtes Methylalkohol im Rohr ca. 15 Stunden lang auf 115°—120° erhitzt. Die nach dem Oeffnen des Rohres durch Versetzen mit Wasser erzielte Fällung bestand ausschliesslich aus dem α-Methopropyldiphenylhydrazimethylen vom Schmelzp. 81°—82°.

III. Versuche, Hydrazobenzol mit Benzaldehyd zu condensiren.

Einigermaassen auffallend ist es, dass die von Homolka und Cornelius dargestellten Benzhydrazoïne alle eine gelb-

[1]) Ann. Chem. 218, 238.

rothe bis bordeauxrothe Färbung besitzen, während die von uns dargestellten Hexahydrotetrazin- und Hydrazimethylenderivate rein weiss sind. Es war daher von Interesse, die Molekulargrösse und die anderen Eigenschaften des Benzhydrazoïns festzustellen. Wir versuchten, dasselbe nach dem in der Einleitung angegebenen Verfahren von Cornelius und Homolka herzustellen. Wir erhielten so auch thatsächlich gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 55°, die wir anfänglich auch für das gewünschte Condensationsprodukt hielten, jedoch zeigten dieselben stets noch schwachen Benzaldehydgeruch, den sie erst nach längerem Stehen im evacuirten Exsiccator verloren, wobei aber der Schmelzpunkt gleichzeitig bis auf 68°, dem Schmelzpunkt des Azobenzols, stieg. Ebenso stieg beim Umkrystallisiren aus Alkohol der Schmelzpunkt nach und nach auf 58°, 60°, 64° und schliesslich auf 68°. Es schienen demnach die erhaltenen Krystalle nur ein Gemisch von Azobenzol und Benzaldehyd zu sein. Es wurde darauf noch dreimal versucht, in der angegebenen Weise zu dem gewünschten Condensationsprodukt zu gelangen, jedoch stets mit demselben negativen Resultate.

Da Hydrazobenzol, wenn es längere Zeit über seinen Schmelzp. 127° hinaus erhitzt wird, sich in Azobenzol und Anilin umlagert, glaubten wir, dass die angegebene Temperatur von 120°—150° zu hoch sei und stellten daher noch drei Versuche bei niederer Temperatur an. Zu diesen Versuchen wurde frisch hergestelltes, völlig weisses und bis zum constanten Gewicht getrocknetes Hydrazobenzol und ebenso frisch destillirten Benzaldehyd verwandt. Schon sehr bald nach dem Hinzufügen des Benzaldehyds nahm das Gemisch eine gelbrothe Farbe an, dieselbe wurde beim Erwärmen, noch bevor die Temperatur auf 100° gestiegen war, unter Schmelzen des Hydrazobenzols tief dunkelbraun. Wir erwärmten diesmal nur auf 120°—125° und gelangten nach ca. 10—14 Stunden zu dem Punkte, wo eine entnommene Probe beim Uebergiessen mit Eiswasser sofort erstarrte, nach den Angaben von Cornelius und Homolka also der Process vollendet war, erhielt aber bei drei Wiederholungen des Versuches nur Krystalle, die sich als ein Gemisch von Azobenzol und Benzaldehyd erwiesen.

Eine Analyse der bei 55° schmelzenden Krystalle ergab folgendes Resultat:

0,2024 Grm. Subst. gaben 0,6035 Grm. CO_2 und 0,1093 Grm. H_2O.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2$:	Homolka u. Cornelius fanden:	Gefunden:
C = 83,90	83,70	81,32 %
H = 5,89	6,00	6,00 „
N = 10,29	10,24	—

Versuche, Hydrazobenzol und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu condensiren, scheiterten gleichfalls daran, dass das Hydrazobenzol stets unter sehr bald eintretender Rothfärbung der Lösung sich zu Azobenzol oxydirte, noch bevor Condensation eingetreten war.

Unsere Vermuthung, dass die von Homolka und Cornelius erhaltenen bräunlich glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 55° nur ein Gemisch von Azobenzol und Benzaldehyd seien, wird wesentlich unterstützt durch eine Angabe von Clève. Derselbe theilte bereits im Februar 1886[1]), also bereits einige Monate vor der Veröffentlichung Homolka's und Cornelius', mit: „Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrazobenzol."

„Beim Kochen von Hydrazobenzol mit Benzaldehyd am Rückflusskühler bildet sich Azobenzol. Hydrazobenzol scheint also wie ein Reductionsmittel zu wirken."

Auch erhielten wir aus einer Lösung von Azobenzol, der wir Benzaldehyd zusetzten, nach dem Zufügen von Wasser Krystalle vom Schmelzp. 58°, 60° oder 64°, die erst nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Azobenzols, 68°, zeigten.

Leipzig, den 15. April 1901. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

[1]) Bull. 45, 188.

Zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes;

von

Dr. A. Goldberg.

(Fortsetzung zu S. 495, Bd. 63, N. F.)

3. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd dargestelltes Pseudoschwefelcyan und Umwandlung desselben in gelben Farbstoff.

Gelegentlich einer umfangreichen Untersuchung über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf aliphatische Thioharnstoffe stellte D. S. Hector[1]) u. a. fest, dass der gewöhnliche Thioharnstoff beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung entsprechend der Gleichung:

$$2\overset{\overset{NH_2}{/}}{\underset{\underset{NH_2}{\backslash}}{C}} = S + O_2 + 3H_2O = 4NH_3 + S + H_2SO_4 + 2CO_2$$

zerfällt, das isomere Rhodanammon dagegen bei gleicher Behandlung als charakteristisches Reactionsprodukt Pseudoschwefelcyan liefert. Ausbeuten und Zusammensetzung seines Pseudoschwefelcyanproduktes giebt er nicht an. Es seien darum zunächst folgende Bestimmungen der Ausbeuten an Pseudoschwefelcyanprodukt angeführt, zu denen zwei dreiprocentige Wasserstoffsuperoxydlösungen, bezeichnet α und β, dienten. (In α pro Liter 5,08 Grm. freie Schwefelsäure. β fast neutral, schwefelsäurefrei, mit nur Spuren von Phosphorsäure und überhaupt nur 0,3 Grm. Rückstand pro Liter.)

a. 400 Grm. Rhodankalium, 700 Ccm. Lösung α. Nach vorangegangener Selbsterwärmung noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute an Pseudoschwefelcyanprodukt ca. 18 Grm.

---

[1]) Dies. Journ. [2] (1891) 44, 499 u. 500.

b. 200 Grm. Rhodankalium, 350 Ccm. Lösung α. Nach und nach verdünnte Schwefelsäure zugegeben, im Uebrigen wie bei a. Ausbeute an Pseudoschwefelcyan ca. 5 Grm.

c. 200 Grm. Rhodankalium, 500 Ccm. Lösung α. Sonst wie bei b. Ausbeute an Pseudoschwefelcyanprodukt ca. 10 Grm.

d. 3 Grm. Rhodankalium, 125 Ccm. Lösung α. Nach 20stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei Erwärmung auf dem Wasserbade keine Ausfällung. In Lösung viel Schwefelsäure entstanden, Ammoniak und Blausäure sowie auch noch beträchtliche Mengen Rhodanwasserstoff vorhanden. Ein Parallelversuch unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von vornherein gab dasselbe Resultat.

e. 3 Grm. Rhodankalium, 60 Ccm. Lösung α. Ausbeute nach Erwärmen auf dem Wasserbade 0,0900 Grm., ohne Erwärmen 0,0855 Grm.

f. 20 Grm. Rhodankalium, 240 Ccm. Lösung β. Ausbeute ohne Erwärmen 0,3827 Grm. Lösung dabei gelb gefärbt. Ausbeute bei einer zweiten Operation unter Erwärmen auf dem Wasserbade 0,0735 Grm., Filtrat hierbei farblos.

g. 10 Grm. Rhodanammon, 25 bezw. 50 und 100 Ccm. Lösung β. (In allen Fällen wiederum Selbsterwärmung, es wurde aber nicht auf dem Wasserbad erhitzt.) Ausbeuten 0,253 bezw. 0,3780 und 0,4550 Grm.

h. Um die Rhodanreaction zum Verschwinden zu bringen, wurden für 1 Grm. Rhodankalium 186,8 Ccm. der Lösung α (ca. 3procent.) gebraucht.

Das nach a. erhaltene Pseudoschwefelcyan, im frisch ausgefällten Zustande von gelber Farbe, nach dem Zerreiben der beim Trocknen zusammengebackenen Massen als feines Pulver rothgelb aussehend, zeigte, auf aschenfreie Substanz umgerechnet, folgende Zusammensetzung:

0,89 % H, 20,86 % C, 27 % N, 48,21 % gebundenen S,
0,03 % freien S, 1,46 % Asche.

Beim Schütteln des Filtrates von diesem Pseudoschwefelcyan mit Aether färbt sich dieser zunächst dunkel. Nach dem Verdunsten desselben (im offenen Gefäss) verblieb eine geringe Menge eines zunächst schmutzig rothgelb gefärbten, weich bleibenden Produktes, welchem durch Behandlung mit absolutem

Alkohol eine rothbraune, gleichfalls nicht vollkommen fest werdende Masse entzogen werden konnte. Die zurückbleibenden gelb gefärbten Krystalle zeigten im Allgemeinen wiederum die Eigenschaften der Persulfocyansäure.

Eine andere Portion aus 400 Grm. Rhodankalium nach c. dargestellten Pseudoschwefelcyans wurde wie oben auf Farbstoff verarbeitet. Ausbeute an Farbstoff (nach einmaliger Alkalibehandlung) ca. 1 Grm., an nebenbei entstandenem gelben Körper ca. 2,56 Grm.

Der resultirende Farbstoff ergab: 1,48 % H, 21,91 % C, 25,05 % N, 49,32 % S.

Der neben dem Farbstoff auftretende aus dem alkalischen Filtrat vom Natronsalz desselben durch Salzsäure abgeschiedene gelbe Körper lieferte dagegen 2,01 % H, 20,83 % C, 27,05 % N, 44,60 % S, 1,20 % Asche.

4. Durch Einwirkung von Persulfaten dargestelltes Pseudoschwefelcyan und Umwandlung desselben in gelben Farbstoff.

Eine concentrirte wässrige Lösung von 60 Grm. Rhodanammon wurde, im Allgemeinen der Vorschrift von Br. Pawlewski entsprechend[1]), nach und nach mit einer Lösung von 60 Grm. Ammoniumpersulfat in ca. einem halben Liter Wasser versetzt (Persulfat ca. 60procent.). Es trat Selbsterwärmung und ein stechender Geruch auf. Die Gesammtmenge des erhaltenen flockigen Niederschlages (Pseudoschwefelcyanprodukt) betrug ca. 2,65 Grm. Als bei einem anderen derartigen Versuche ca. 20 Grm. Ammoniumpersulfat mehr in Anwendung gebracht wurden, betrug die Ausbeute an flockigem gelben Niederschlag (Pseudoschwefelcyanprodukt) nur ca. 2 Grm.

Die Analyse des getrockneten Pseudoschwefelcyans ergab: 1,04 % H, 20,23 % C, 26,80 % N, 49,05 % Gesammt-S, 1,40 % Asche.

Die alkalische Lösung dieses Pseudoschwefelcyans hatte färbende Eigenschaften, und waren die auf Baumwolle erhaltenen directen Färbungen von denen der oben behandelten analogen Produkte in qualitativer Beziehung nicht zu unter-

[1]) Br. Pawlewski, Ber. (1900) 33, 3164.

scheiden. 1,5355 Grm. derartiges getrocknetes Pseudoschwefelcyan lieferte bei einmaliger Alkalibehandlung ca. 0,11 Grm. aber noch nicht ganz reinen Farbstoff, während aus zwei anderen gleichzeitig angesetzten Portionen mit je 100 Grm. Rhodanammon unter gleichen Verhältnissen 0,26 bezw. 0,31 Grm. desselben mit einem Gehalt von 49,70 % Schwefel erhalten wurden.

Der aus dem alkalischen Filtrate vom Natronsalz des Farbstoffs durch Salzsäure frei gemachte zunächst wieder schleimig-voluminös ausfallende Körper (Nichtfarbstoff) enthält im getrockneten Zustande 1,94 % H, 17,24 % C, 28,09 % N, 44,50 % S, 0,32 % Asche.

Zwischen Rhodankalium und Kaliumpersulfat ist die Reaction eine ganz ähnliche. Es empfiehlt sich, das Persulfat in fester Form in die von vorn herein mässig erwärmte Rhodansalzlösung (etwa 1:3) nach und nach einzutragen und von Zeit zu Zeit auch — um das entstehende Kaliumsulfat in Lösung zu halten und die ziemlich lebhaft von statten gehende Einwirkung zu mässigen — kaltes Wasser zuzugeben.

Aus je 100 Grm. Rhodankalium wurden gewonnen bei Anwendung von 50 Grm. bezw. 100 Grm., 150 Grm. und 200 Grm. hochprocent. Kaliumpersulfats 4,02 Grm. bezw. 6,5 Grm., 7,6 Grm. und 4,0 Grm. Pseudoschwefelcyanprodukt; in allen Fällen trat auch Blausäure in ziemlichen Mengen auf.

Das bei Einwirkung der gleichen Gewichtsmenge Kaliumpersulfat auf Rhodankalium erhaltene Produkt enthielt 0,79 % H, 20,87 % C, 25,89 % N, 49,86 % S (Gesammtschwefel), 1,53 % Asche.

600 Grm. Rhodankalium (in Portionen zu je 100 Grm., mit je 100 Grm. hochprocent. Kaliumpersulfat verarbeitet) ergaben nach einmaliger Alkalibehandlung an freiem Farbstoff ca. 5,63 Grm. und an neben diesem auftretenden gelbem Körper 10,07 Grm.

Der freie Farbstoff zeigte alle Eigenschaften der in den früheren Abschnitten beschriebenen Kanarinprodukte und hatte folgende Zusammensetzung: 1,23 % H, 21,13 % C, 24,98 % N, 49,55 % S, 0,30 % Asche.

Die Analyse des gelben Körpers lieferte dagegen 1,60 % H, 19,65 % C, 27,52 % N, 45,17 % gebundenen S, 0,29 % freien S, 0,30 % Asche.

Vergleicht man die Zusammensetzung der auf die verschiedenen oben angegebenen Weisen erhaltenen ursprünglichen Pseudoschwefelcyanprodukte (— auf Substanz frei von Asche und freiem Schwefel umgerechnet —)

Nach Miller's Vorschrift:	Mittelst Chlor im Ueberschuss:
Ausbeute 35—40 %	ca. 43 %
H = 1,39 %	1,30 „
C = 20,14 „	19,19 „
N = 23,85 „	22,14 „
S = 48,75 „	51,76 „
O = 5,87 „	5,50 „

Nach KSCN ~ Br:	Nach KSCN ~ 2 Br:	Nach KSCN ~ 3 Br:
Ausbeute ca. 32 %	ca. 59 %	ca. 40 %
H = 1,32 %	1,56 „	1,30 „
C = 19,76 „	18,09 „	19,17 „
N = 23,26 „	23,65 „	24,84 „
S = 50,26 „	47,22 „	46,21 „
O = 5 40 „	9,48 „	8,69 „

Nach KSCN ~ HNO_3:	Nach KSCN ~ 2 HNO_3:
Ausbeute 26—30 %	25—30 %
H = 1,50 %	1,43 „
C = 20,28 „	20,40 „
N = 24,56 „	24,25 „
S = 49,96 „	50,95 „
O = 3,70 „	2,97 „

Mittelst Wasserstoffsuperoxyd:	Mittelst Ammonpersulfat:	Mittelst Kaliumpersulfat:
Ausbeute bis zu ca. 4½ %	4,4 %	6,5—7,6 %
H = 0,90 %	1,05 „	0,77 %
C = 21,07 „	20,51 „	21,09 „
N = 27,52 „	27,18 „	26,27 „
S = 48,93 „	49,74 „	50,38 „
O = 1,58 „	1,53 „	1,49 „

so zeigen sich insbesondere im Sauerstoffgehalte, zum Theil aber auch im Kohlenstoffstickstoffverhältniss derartige Unterschiede, dass von einer Identität der verschiedenen aufgeführten Produkte nicht die Rede sein kann. Die in der Zusammenstellung mit angegebenen Ausbeuten an denselben (auf 100 Grm. Rhodankalium bezw. Rhodanammon berechnet), das Auftreten der sauren Reaction, die Bildung von Schwefelsäure, Blausäure, Ammoniak — eventuell (wie dies auch schon früher constatirt worden ist) von freiem Schwefel sowie Persulfocyansäure lehren

zugleich, dass es sich bei der Darstellung der Schwefelcyanprodukte um keinen einheitlichen Process handeln kann, sondern dass hierbei verschiedene Reactionen — und zwar bei den verschiedenen zur Einwirkung gelangenden Agentien in verschiedenem Betrage neben einander verlaufen, dass es aber auch auf die Mengen des zur Einwirkung gelangenden Halogens, der Salpetersäure u. s. w. ankommt, und dass durch einen Ueberschuss derselben ein Theil des bereits gebildeten Pseudoschwefelcyans wieder zerstört wird.

Dies steht in vollem Einklang mit der von Liebig[1]) bereits im Jahre 1844 ausgesprochenen Vermuthung, dass auch ein von etwa vorhanden gewesenem freien Schwefel, sowie von Persulfocyansäure befreites Pseudoschwefelcyanprodukt noch kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge zweier oder mehrerer Substanzen darstellt. Eine wesentliche Stütze erhält diese Ansicht durch die in allen Fällen beobachtete Bildung von geringen Mengen von Kanarin, bei welcher überhaupt nur der eine — und zwar der in geringerer Menge vorhandene Bestandtheil — betheiligt sein dürfte.

Die oben zusammengestellten aualytischen Daten lehren zugleich, dass der Sauerstoff ein charakteristischer Bestandtheil der ursprünglichen Pseudoschwefelcyanprodukte ist.

Es besteht somit aber die in vielen Lehrbüchern sich wiederfindende, von Laurent und Gerhardt für das Pseudoschwefelcyan selbst zuerst vorgeschlagene Formel: $HC_3N_3S_3$ nicht einmal für den Hauptbestandtheil des ursprünglichen Pseudoschwefelcyanproduktes zu Recht.

Vor Kurzem habe ich in diesem Journal[2]) bereits darauf aufmerksam gemacht, dass bei dem von Liebig zuerst empfohlenen, von Völckel und Anderen gleichfalls benutzten Reinigungsverfahren: (Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser) das ursprüngliche Pseudoschwefelcyan wahrscheinlich eine Veränderung erleidet.

Im Anschluss daran sei hier Folgendes mitgetheilt: 6,44 Grm. vorher bei 110°—120° getrocknetes Pseudoschwefelcyan (— nach

[1]) Ann. Chem. 50, 330 (1844).
[2]) Dies. Journ. 63, 41 (1901).

KSCN ~ 1 Br) bereitet —) wurden in überschüssiger chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und von einer nur sehr geringen Menge Unlöslichbleibendem durch Filtration über einen aus weichem Asbest und Glaswolle hergestellten Pfropfen getrennt. Die Lösung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und ohne direct bemerkbare Selbsterwärmung. Nach Nachwaschen des Filters mit frischer concentrirter Schwefelsäure wurde das Gesammtfiltrat in viel Wasser gegossen, es schied sich ein voluminöser amorpher gelber Körper ab, dessen Gewicht nach Auswaschen und Trocknen (— in Pulverform sah es alsdann mehr rothgelb aus —) 4,6895 Grm. betrug. Er ergab 0,71 % H, 21,01 % C, 24,19 % N, 54,04 % S, 0,26 % Asche und zeigte sich bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff auch absolut frei von freiem Schwefel.

Die angeführten Zahlen lehren zugleich, dass das untersuchte Produkt allerdings frei von Sauerstoff ist und kommen denen ziemlich nahe, welche Völckel[1]) für auf gleiche Weise behandelte (— mit Chlor ursprünglich ausgefällte —) derartige Produkte angiebt.

Aus dem gesammten Filtrate des 4,6895 Grm. betragenden wiederausgefällten Produktes konnten durch Aether noch 0,3040 Grm. einer gelbgefärbten krystallisirten Substanz ausgeschüttelt werden, welche 63,13 % Schwefel ergab und ihrem sonstigen Verhalten nach als Persulfocyansäure ($H_2C_2N_2S_3$) anzusprechen sein dürfte.

Aber auch nach Hinzurechnen des Aetherextraktes zu dem Gewichte des durch Wasser aus der schwefelsauren Lösung ausgefällten Produktes fehlen alsdann immer noch gegen 20 % vom ursprünglichen Substanzgewicht.

Da nun durch Entfernung von sauerstofffreier Persulfocyansäure der Sauerstoffgehalt des anderen Antheils des ursprünglichen Pseudoschwefelcyans auf keinen Fall erniedrigt werden kann, dürfte es wohl am nächsten liegen, an eine durch die concentrirte Schwefelsäure bewirkte Anhydrisirung zu denken; ist doch auch der Wasserstoff des wieder ausgefällten Produktes merklich niedriger als beim ursprünglichen, welches sich übrigens beim Kochen mit Alkalien zurückzubilden scheint.

---

[1]) Ann. Chem. 89, 125.

Die alkalische Lösung des anhydrischen Produktes hatte gleichfalls färbende Eigenschaften und verhielt sich auch sonst ganz ähnlich wie die alkalische Lösung des ursprünglichen Produktes.

Bei einem zweiten Versuche mit 10 Grm. getrockneten ursprünglichen Pseudoschwefelcyans (gleicher Art wie für Versuch 1) wurden 7,6 Grm. anhydrisches Produkt wiedererhalten. Dasselbe ergab 53,97 % S und 24,32 % N. 6 Grm. desselben lieferten bei einmaliger Alkalibehandlung, Ausfällung als Natronsalz (u. s. w. wie oben) ca. 0,2 Grm. freies Kanarin.

Daraus dürfte aber — wenigstens mit derselben Berechtigung wie für das ursprüngliche Produkt — wiederum zu schliessen sein, dass auch dieses anhydrische Produkt noch kein einheitlicher Körper ist.

Bei analoger Behandlung des nach KSCN ~ 2Br dargestellten ursprünglichen Pseudoschwefelcyans, welches aber von vornherein 9,48 % Sauerstoff aufwies, ist es mir nicht gelungen, zu einem sauerstofffreien Produkte zu gelangen. Von 10 Grm. wurden aus der schwefelsauren Lösung 7,16 Grm. wieder ausgefällt. Sie ergaben 1,08 % H, 19,34 % C, 22,59 % N, 52,91 % S und 0,19 % Asche, so dass also ein Gehalt von 3,89 % Sauerstoff verblieben ist. Aus 2,574 Grm. dieses Produktes konnten nach Alkalibehandlung u. s. w. 0,0401 Grm. Natronsalz des eigentlichen gelben Farbstoffs wiedergewonnen werden.

Das Ergebniss der bisherigen Untersuchung der Aetherextracte der sauren Filtrate von den verschiedenen Pseudoschwefelcyanprodukten lässt sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

Werden Halogene — unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses derselben — zur Darstellung des Pseudoschwefelcyans verwendet, so ist Persulfocyansäure ein wesentlicher, aber nicht der einzige Bestandtheil derselben. Bei Anwendung von Salpetersäure sowie nach dem Miller'schen Verfahren werden reichlichere Mengen wasserlöslicher an Aether, beim Ausschütteln mit demselben, übergehender Produkte erhalten, die noch genauer untersucht werden sollen; es scheint in ihnen in reichlicherer Menge (— vielleicht neben

Trithiocyanursäure —) eine dem Cyamelid entsprechende oder nahestehende Thioverbindung enthalten zu sein, aber auch Persulfocyansäure[1]) nicht ganz zu fehlen.

Die Aetherextracte aus den sauren Filtraten des gelben Körpers (— durch Salzsäure aus dem alkalischen Filtrate vom Natronsalze des eigentlichen Farbstoffes ausgefällt —) enthalten gleichfalls Persulfocyansäure (vielleicht neben näheren Umsetzungsprodukten derselben —), und ist wohl auch anzunehmen, dass dieselben schon im ursprünglichen Pseudoschwefelcyan als solche vorhanden waren.

Aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Analysenresultate des bei verschiedenen Operationen erhaltenen gelben Körpers auf Substanz frei von Asche und freiem Schwefel umgerechnet, sowie der in einzelnen Fällen bestimmten Ausbeuten[2])

nach Miller:	mittelst Chlor im Ueberschuss:	nach KSCN ~ Br:	nach KSCN ~ 2Br:
Ausbeute ca. 13 %	nicht bestimmt	ca. 12 %	nicht bestimmt
H = 1,69 %	1,92 %	2,07 „	1,90 %
C = 18,69 „	18,43 „	19,94 „	19,26 „
N = 25,87 „	26,23 „	28,07 „	26,60 „
S = 50,43 „	48,75 „	47,59 „	46,96 „
O = 3,32 „	4,67 „	2,33 „	5,29 „

nach KSCN ~ 3Br:	nach $2KSCN \sim 3HNO_3$:	mittelst Wasserstoffsuperoxyd lt. oben:	mittelst Kaliumpersulfat lt. oben:
Ausb. ca. 12 %	ca. 10,5 %	ca. 0,6 %	ca. 1,7 %
H = 1,74 %	1,68 %	2,03 %	1,61 %
C = 19,61 „	18,85 „	21,08 „	19,77 „
N = 26,64 „	26,77 „	27,37 „	27,67 „
S = 45,86 „	46,54 „	45,14 „	45,44 „
O = 6,15 „	6,16 „	4,38 „	5,51 „

[1]) Linnemann giebt in einer Abhandlung über Cyansulfid an (Ann. Chem. 120, 42), dass ihm ein mittelst Salpetersäure dargestelltes Pseudoschwefelcyan auf 4,49 Grm. rohes Produkt 2,55 Grm. in siedendem Wasser löslicher, schön krystallisirter Persulfocyansäure und 0,1 Grm. in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel ergab. In vollem Einklang mit dieser Beobachtung ist nun auch der Aetherextract der Filtrate dieser Produkte ein beträchtlicherer als bei den mittelst Halogenen erhaltenen.

[2]) In diesen Ausbeuten, auf Procente des angewandten Rhodansalzes umgerechnet, ist der freie Schwefel mit einbegriffen.

ergiebt sich immerhin eine gewisse Gleichmässigkeit bezüglich Entstehung und Zusammensetzung des den verschiedenen Pseudoschwefelcyanprodukten entstammenden gelben Körpers. Die Untersuchung desselben soll fortgesetzt werden. In allen Fällen ist der Stickstoffgehalt höher, als dem Verhältniss der gleichen Anzahl Atome Kohlenstoff und Stickstoff entspricht, und dürfte dies in Einklang damit stehen, dass Jamieson[1]) beim Kochen von Pseudoschwefelcyan mit einer Baryumhydrosulfidlauge Dithiomelanurensäure erhielt.

Der eigentliche Farbstoff (Kanarin) tritt aber stets in noch viel geringerer Menge als der gelbe Körper auf. (Ausbeute meist nur einige wenige Procent vom angewandten Rhodansalz, in einigen Fällen noch geringer.) Die von demselben ausgeführten Analysen führen zu der einfachsten empirischen Formel $H_6C_8N_8S_7O$. Es wird im folgenden Abschnitte noch specieller auf diesen als chemisches Individuum anzusprechenden Farbkörper eingegangen werden, und möge hier nur noch eine Zusammenstellung der für die aus den verschiedenen Pseudoschwefelcyanen dargestellten Farbstoffprodukte erhaltenen Zahlen Platz finden.

Die Formel $H_6C_8N_8S_7O$ verlangt:	Kanarin nach Miller:	Kanarin nach modificirter Miller'scher Darstellung:
H = 1,32 %	H = 1,46 %	1,35 %
C = 21,14 „	C = 21,31 „	20,97 „
N = 24,67 „	N = 24,56 „	24,49 „
S = 49,34 „	S = 49,53 „	49,76 „
O = 3,53 „	Asche = 0,06 „	0,09 „
	O = 3,08 „	3,33 „

Kanarin aus Pseudoschwefelcyan

mit überschüssigem Chlor:	nach KSCN ~ Br:	nach KSCN ~ 2 Br:	nach KSCN ~ 3 Br:
H = 1,38 %	1,24 %	1,23 %	1,29 %
C = 21,30 „	20,92 „	21,13 „	21,80 „
N = 25,04 „	24,60 „	24,70 „	24,86 „
S = 49,55 „	49,54 „	49,50 „	49,01 „
Asche = 0,00 „	0,26 „	0,01 „	Spur
O = 2,73 „	3,44 „	3,43 „	3,04 „

[1]) Ann. Chem. 59, 341 u. flg.

Kanarin aus Pseudoschwefelcyan			
nach $KSCN \sim HNO_3$:	nach $2KSCN \sim 3HNO_3$:	mit Wasserstoffsuperoxyd:	mit Kaliumpersulfat:
H = 1,52 %	1,63 %	1,48 %	1,23 %
C = 21,29 „	20,99 „	21,91 „	21,13 „
N = 25,01 „	24,63 „	25,05 „	24,98 „
S = 49,23 „	49,32 „	49,32 „	49,55 „
Asche = Spur	Spur	Spur	0,30 „
O = 2,85 „	3,43 „	2,24 „	2,81 „

IV. Gelber Farbstoff nach D.R.P. 101804. Kanarin.

A) Darstellung desselben und seine Eigenschaften im Allgemeinen.

Da bei den bisher besprochenen Darstellungsweisen der gelbe Farbstoff aus Rhodansalzen (Kanarin) eigentlich nur als Nebenprodukt angesprochen werden kann, und das Lösungswasser bei der Bildung der Pseudoschwefelcyanprodukte durch Einwirkung von Halogen auf Salzlösungen einen wesentlichen Antheil hat, musste es angezeigt erscheinen, die Reaction zwischen Halogen und Rhodansalz auch bei Ausschluss von Wasser und bei niedrigeren Temperaturen, als sie Liebig und Völckel zur Anwendung gebracht hatten, etwas eingehender zu studiren.

Es konnte zunächst festgestellt werden, dass das trockene Halogen schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Rhodansalz aufgenommen wird, und dass, solange keine grössere als die äquivalente Menge Halogen zur Einwirkung gelangt und für Gleichmässigkeit der Einwirkung Sorge getragen wird, auch keine Abspaltung eines halogenhaltigen organischen Produktes oder einer Schwefelhaloïdverbindung (Chlorcyan, Chlorschwefel oder dergl.) eintritt.

Aus einer grösseren Anzahl unter verschiedenen Verhältnissen durchgeführter Versuche seien nur folgende mitgetheilt. In einen niedrigen, gut schliessenden leeren Exsiccator wurde unten eine Schale mit getrocknetem, möglichst fein gepulvertem und in möglichst dünner Schicht ausgebreitetem Rhodankalium, und darüber, auf einem Glasdreifuss stehend, eine Schale mit getrocknetem Brom eingestellt. Nach mehreren Stunden war das Brom verschwunden und von dem Rhodan-

kalium unter Bildung einer rothgelben Masse absorbirt worden. 9,7 Grm. Rhodankalium und 2,6 Ccm. Brom (= 8,1 Grm. Brom) (KSCN ~ Br) gaben im Mittel mehrerer Bestimmungen 17,8 Grm. Gesammtreactionsprodukt (es ist somit das gesammte Brom aufgenommen worden —). Das rothgelbe Produkt zeigte allerdings noch eine schwache Rhodanreaction, lieferte 0,18 % H, 6,30 % C, 7,67 % bezw. 7,90 % N, 17,47 % S und nach erschöpfender Extraction mit warmem Wasser, wobei dasselbe auch eine geringe, nicht näher bestimmte Menge organischer Substanz löste und eine schwach saure Reaction annahm, ca. 26 %—28 % einer gleichfalls rothgelben, in Wasser unlöslichen organischen Substanz, welche im Folgenden als Substanz A bezeichnet werden möge. Ein durch Aufnahme der äquivalenten Menge Brom entstandenes Produkt $(KSCNBr)_x$ oder $\{xKBr + (CNS)_x\}$ würde verlangen: 22,03 % K, 6,78 % C, 7,91 % N, 18,08 % S und 32,77 % (CNS).

Das bei 110° gut getrocknete Produkt A ergab 19,28 % C, 0,83 % bezw. 1,06 % H, 24,69 % N, 50,40 % S, 4,57 % O. Daraus geht aber hervor, dass das Wasser — in der Wärme wenigstens — selbst schon auf das ursprüngliche Produkt verändernd eingewirkt und nicht nur das Bromkalium herausgelöst hat.

Nach dem Digeriren von Substanz A mit warmer Kalilauge und weiterem Zusatz von Wasser ging der grösste Theil in Lösung. Starke Natronlauge schied wiederum das Natriumsalz eines mit dem oben beschriebenen Kanarin scheinbar identischen Farbstoffs ab. Doch betrug die Ausbeute nach einmaliger Reinigung über das Natriumsalz hinweg nur ca. 15 % der angewandten Menge der Substanz A (also ca. 3,9 % der Menge, bezogen auf angewandtes Rhodankalium). Die Analyse des aus dem ersten Natronsalze freigemachten Farbstoffs ergab: 20,99 % C, 1,28 % H, 24,43 % N, 49,79 % S. Die geringe Ausbeute an Farbstoff dürfte übrigens zum Theil darauf zurückzuführen sein, dass selbst beim andauernden Digeriren des Produktes A mit warmer Kalilauge ein Theil desselben, ca. 12 %, wasserunlöslich verblieb. Aus dem Filtrate vom Natronsalze des Farbstoffs konnte durch Salzsäure ein Gemisch von geringeren Mengen freien Schwefels mit einem gelben organischen Körper (Nichtfarbstoff) ausgefällt

werden (ca. 21 % von Produkt A). Das salzsaure Filtrat der letztgenannten Ausfällung gab Rhodan- und Ammoniakreaction.

Geringe Steigerung des Halogens scheint auf die schliessliche Ausbeute an Farbstoff keinen wesentlichen Einfluss zu haben. Bei Anwendung der zweifach äquivalenten Menge Brom (KSCN ~ 2Br) entstehen Schwefelbromür und Bromcyanprodukt bereits in ganz merklicher Menge unter entsprechender Beeinträchtigung der bei der nachträglichen Alkalibehandlung eintretenden Farbstoffbildung.

Nach allerdings nur kolorimetrisch durchgeführten Bestimmungen stellt sich die Farbstoffausbeute günstiger, wenn das zunächst (wie oben) im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Reactionsprodukt vor dem Auslaugen mit Wasser noch einige Zeit im Lufttrockenschrank bis etwa 150° erhitzt wurde.

Dass aber die Mitwirkung einer etwas höheren Temperatur, gleich von Anfang der Einwirkung des Halogens auf das Rhodanid an, für das schliessliche Ausbringen an Farbstoff von wesentlichem Einfluss war, lehrten eine Anzahl Versuche, bei denen anstatt Brom von vornherein Schwefelbromür, S_2Br_2 (— und zwar stets in geringem Ueberschuss —) Anwendung fand, welch' letzteres auf Rhodankalium unter Schwefelabscheidung und Wärmeentwicklung gleichsam wie verdünntes Brom einwirkt.[1])

Es wurden zu den Einzelversuchen zunächst 24 Grm. in kleine Stücke zerstossener Stangenschwefel in 60 Grm. Brom gelöst und in das entstandene schwach erwärmte Schwefelbromür darauf nach und nach 48 Grm. fein gepulvertes getrocknetes Rhodankalium eingetragen; hierbei findet eine ziemlich kräftige, nöthigenfalls durch Kühlung zu mässigende Erwärmung statt, doch darf die Temperatur auch nicht zu stark heruntergedrückt werden.[2]) Alsdann wurde das überschüssige Schwefelbromür verjagt, die hart gewordene Rückstandsmasse nach Zerkleinerung mit Wasser ausgelaugt, der in Wasser unlös-

[1]) Das Schwefelchlorür S_2Cl_2, welches das Chlor viel fester gebunden enthält, wirkt nicht in dieser Weise.

[2]) Bei dem Versuche ist Vorsicht geboten, da die Reaction sehr leicht zu stürmisch und dadurch die Reactionsmasse herausgeschleudert werden kann.

liche Rückstand nach Trocknen bei 110°—120° zur Entfernung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, sodann mit warmer verdünnter Kalilauge digerirt und zur Fällung des Farbstoffs die Kalilösung mit Natronlauge versetzt u. s. w. Die Menge des hierbei aus dem Natronsalze durch Salzsäure wieder in freiem Zustande erhaltenen Farbstoffs betrug bei einigen Versuchen über 30 % der Menge des angewendeten Rhodankaliums.

Die Analyse desselben ergab 21,35 % C, 1,39 % H, 24,56 % N, 49,91 % S.

Aus der bei der Natronbehandlung verbleibenden Lösung konnte durch Salzsäure wiederum eine gelbe Substanz ausgeschieden werden.

Aus diesen Versuchen, welche lehrten, „dass das auf trocknem Wege erhaltene Reactionsprodukt von Rhodanid und Halogen bei geeigneter Nachbehandlung eine günstige Ausbeute an gelbem schwefelhaltigen Farbstoff zu liefern vermag, sobald nur von Anfang an zugleich auch dafür Sorge getragen wird, dass die Einwirkung des Halogens möglichst gleichmässig und bei höherer Temperatur erfolge," ging das durch D.R.P. Nr. 101804 geschützte, für die fabrikmässige Darstellung geeignete und in der Fabrik des Herrn Dr. H. Flemming in Kalk bei Köln a. Rh. auch für den Grossbetrieb durchgearbeitete Verfahren der Darstellung eines gelben Farbstoffs aus Rhodansalzen hervor.

Nach demselben erhitzt man Rhodansalz in einer Kugelmühle auf 150°—180° und leitet bei dieser Temperatur über die in fortwährender Bewegung gehaltene, in Reaction befindliche Masse nach und nach die äquivalente Menge trocknes Chlorgas ($KSCN \sim Cl$, $Ca(SCN)_2 \sim 2Cl$). Das dabei erhaltene braunrothe Pulver wäscht man mit Wasser aus, wodurch Chlornatrium bezw. Chlorcalcium entfernt wird. Den Rückstand erwärmt man mit verdünnter Natronlauge auf etwa 60°.[1]) Dann lässt man erkalten, filtrirt und behandelt den Rückstand mit 1—2 procent. Natronlauge. Ein blassgelblicher Körper geht in Lösung. Das Zurückbleibende ist im wesentlichen die

[1]) Werden 8 Kilo Rhodannatrium bezw. 7,8 Kilo Rhodancalcium und 3,5 Kilo Chlor (trocken) zur Einwirkung gebracht, so empfiehlt es sich, für diese Nachbehandlung des Reactionsproduktes eine Lösung von 5 Kilo Aetznatron in 40—50 Lit. Wasser in Anwendung zu bringen.

Natriumverbindung des gelben Farbstoffs, aus welcher der Farbstoff durch Zersetzen mit Säure und Auswaschen als ein braungelber, schleimig-voluminöser, beim Trocknen zusammenbackender und dunkler werdender Niederschlag abgeschieden wird.

Das Natronsalz des gelben Farbstoffs aus Rhodansalzen ist zwar, und insbesondere in Salzlösungen oder in überschüssiger Natronlauge recht schwer löslich, sodass es z. B. behufs Reinigung aus seiner Kalilösung durch Natronlauge u. s. w. ausgefällt werden kann. Seine Löslichkeit in Wasser, welche derjenigen des Chrysamins am nächsten kommt, genügt aber zum Färben vollständig. Das Kalisalz ist bei weitem leichter löslich als das Natronsalz.

Beide Salze sind substantive Baumwollfarbstoffe von gleichem Aussehen, gleichen Eigenschaften und gleicher Verwendbarkeit wie die entsprechenden Alkalisalze der oben beschriebenen Kanarinprodukte, und sollen darum kurz als Kanarin-Natrium bezw. -Kalium bezeichnet werden.

Die schönste Färbung, auch grünste Nüance wird bei einem Zusatz von Soda erhalten (auf 2% Kanarinnatrium ca. 10% Soda). Die Färbungen mit phosphorsaurem Natron, schwefelsaurem Natron und Kochsalz fallen etwas röther aus. Grössere Mengen der letzteren Salzzusätze können allerdings zum Aussalzen Veranlassung geben. Die Färbekraft kommt derjenigen des Chloramingelbs bezw. des gechlorten Primulingelbs, mit welch' letzterem auch hinsichtlich der Nüance die grösste Aehnlichkeit vorhanden ist, nahe, erreicht aber bei guten technischen Mittelprodukten nicht ganz die Hälfte derjenigen des Chrysamins oder Chrysophenins. Ganz hervorragend sind die Säure-Seifen- und Walkechtheit, sowie auch die Widerstandsfähigkeit der Färbungen gegen kalte wie erwärmte concentrirte Aetzalkalilösungen.

Herr Dr. med. Kurt Wolf, Privatdocent an der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden, hatte die Güte, sowohl den freien Farbstoff, als auch das Natronsalz auf Giftigkeit zu prüfen. Er berichtet darüber Folgendes:

„Anfang Juli 1898 bekam ein Hund von 5380 Grm. Gewicht, nachdem er 24 Stunden lang gehungert hatte, 250 Grm. Fleisch, mit 3 Grm. Kanarinnatrium vermischt, zu fressen, am nächsten Tag dieselbe Menge, am 3. Tag 5 Grm. Kanarin-

natrium. 12 Stunden nach der letzten Mahlzeit wurde das Thier getödtet.

Die Schleimhaut des Magens und des Darmes zeigte auch nicht die geringsten Spuren von Entzündungserscheinungen oder auch nur Veränderungen irgend welcher Art.

Um zu sehen, ob eine über eine längere Zeit fortgesetzte Darreichung des Kanarinnatriums irgend welchen Einfluss auszuüben vermöchte, machte ich mit einem anderen, 4720 Grm. schweren Hund einen zweiten Versuch. Da der erste Hund die grossen Gaben (3 Grm. und 5 Grm.) schon am 2. Tag verweigert hatte, musste ich erheblich geringere Mengen geben.

Der Hund bekam vom 1.—31. August mit Ausnahme von wenigen Tagen (4. 16. 21.) je 0,5 Grm. Kanarinnatrium mit 125 Grm. rohen Fleisches gemischt. Während der ganzen Zeit bot der Hund nicht die geringsten Erscheinungen dar. Er blieb sich sowohl in seinem Verhalten vor wie während der Darreichung des Kanarinnatriums vollkommen gleich, und es erschienen auch seine Darmfunctionen durchaus normal.

Das Kanarinnatrium scheint fast unverändert den Magen und Darmcanal zu passiren. Wenigstens nehmen die Ausleerungen eine dem Kanarinnatrium ähnliche Farbe an, und sie geben auch in Wasser gebracht einen gelben Farbstoff an dasselbe ab. Auch hier zeigte bei der Section des Hundes die Schleimhaut von Magen und Darm nicht die geringsten Veränderungen.

Des weiteren stellte ich mir eine Kanarinnatriumlösung und eine Suspension von einer Messerspitze voll feingepulvertem freien Kanarin in 100 Ccm. Wasser dar. Dieselben wurden sterilisirt und im Ganzen 4 Meerschweinchen je 10 Ccm. derselben in die Bauchhöhle eingespritzt. Von diesen 4 Thieren ist eines noch am Tage der Injection zu Grunde gegangen, wie es sich herausstellte, an acuter Bauchfellentzündung. Eine solche ist z. B. auch beobachtet worden bei intraperitonealer Injection von Zuckerlösungen. Alle übrigen Thiere blieben fortdauernd gesund. Eines davon wurde nach Verlauf von 8 Tagen getödtet; es zeigte sich in der Bauchhöhle nicht die Spur einer Flüssigkeit.

Damit glaube ich mit Sicherheit erwiesen zu haben, dass die mir übersandten Präparate Kanarin und Kanarinnatrium durchaus ungiftige Substanzen sind."

(Schluss folgt.)

Zur Kenntniss der Chemie des Akridins;

von

Alb. Edinger und W. Arnold.

(Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium.)

I. Mittheilung.

Theoretischer Theil.

Zu den Elementen, welche in früherer Zeit eine nicht unwichtige Rolle im Arzneischatz spielten, gehört bekanntlich der Schwefel. Merkwürdiger Weise war die Werthschätzung desselben bis in die neueste Zeit hinein, ausgenommen auf dem Gebiete der Dermatologie, bedeutend gesunken. Wenn man nun von der innerlichen Verwendung der flores sulfuris Abstand genommen hat, so lag dies vor allem an der Schwerlöslichkeit derselben in den vom Organismus producirten Secreten. Erst im Jahre 1896 erschien eine umfangreiche Studie über die Pharmakodynamik des Schwefels von Hugo Schultz[1]), aus der hervorgeht, dass der Schwefel keineswegs ein so unreactiver Körper ist, wie man bis in die achtziger Jahre hinein annahm. Dass namentlich der Schwefel im Entstehungszustande eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit besitzt, hat E. Baumann wiederholt hervorgehoben. Wir verdanken den zahlreichen Untersuchungen Baumann's und seiner Schüler nicht nur eine Reihe chemisch höchst interessanter Thatsachen, sondern auch eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes, wobei vor allem des Sulfonals, Trionals und Tetronals gedacht werden soll. Aber nicht nur über die Wirkung des Schwefels als Element gegenüber organischen Verbindungen hat Baumann Untersuchungen angestellt, sondern er machte auch eingehende Beobachtungen über die Einführung des Schwefels in organische Verbindungen in Form der Schwefelsäureester. Die diesbezüglichen Untersuchungen haben ergeben, dass der Schwefel in Form des Schwefelsäureesters eine entgiftende Wirkung ausübt. Baumann[2]) zeigte, dass die Aether-

[1]) Dr. H. Schultz, Studien über die Pharmakodynamik des Schwefels. Greifswald 1896.

[2]) Baumann, Gepaarte Schwefelsäureester.

schwefelsäuren der so giftigen Phenole relativ ungiftige Stoffe sind. In vollem Einklang mit diesen Untersuchungen stehen die schönen Beobachtungen von Ehrlich[1]), die ergaben, dass giftige Stoffe durch den Eintritt der Sulfosäuregruppe ihre toxischen Eigenschaften einzubüssen pflegen.

Auf Grund dieser Beobachtungen schien es nicht unangebracht zu sein, auch die Wirkung des Schwefels auf die Stammsubstanzen der Alkaloide festzustellen. Durch die eingehenden Untersuchungen von Skraup, Ladenburg, Königs, Gräbe und Anderen sind wir heute in der Lage, die Alkaloide chemisch einzuteilen gerade nach den Skeletten, auf welchen diese hochcomplicirten Stoffe sich aufbauen.

Eine der wichtigsten Verbindungen aus der Reihe dieser Substanzen ist das Chinolin. In dieses kann Schwefel auf dreierlei Art eingeführt werden, nämlich

1. durch Einwirkung von S_2Cl_2[2]),
2. durch ebensolche von SCl_2[2]),
3. durch Einwirken von molekularem Schwefel.[3]), [4]).

Es hat sich auch hier gezeigt, dass das Chinolin durch Einführen von Schwefel in dasselbe seine giftigen Eigenschaften vollständig verliert. Es besteht hier ein ähnliches Verhalten, wie es sich bei der Einführung von Schwefel in das Blausäuremolekül zeigt. Allerdings ist dabei zu beachten, dass bei sämmtlichen Reactionen, welche mit obigen Reagentien auf Chinolin ausgeführt worden sind, stets zwei Atome Schwefel in anthracenartiger Form zwei Chinolinmoleküle verketten. Ueber die physiologischeu Eigenschaften dieses „Thiochinanthrens" ist in den Therap. Monatsheften (l. c.) eingehend berichtet worden. Bei dieser Einwirkung von Chlorschwefel

---

[1]) Ehrlich, Therapeut. Monatshefte 1887; Paul Ehrlich, Zur Bedeutung der substituirenden Sulfosäuregruppen.

[2]) Ber. 29, 2456; das. 30, 2418; dies. Journ. [2] 54, 340; 56, 273.

[3]) Therap. Monatshefte 1898, Augustheft. A. Edinger u. G. Freupel: „Ueber die Entgiftung des Chinolins durch Einführung von Schwefel in dasselbe."

[4]) Es ist auch die Einführung von Schwefel in das Chinolin über die Oxychinoline versucht worden; dieselben haben bisher nur zu einem Resultat bei denjenigen Verbindungen geführt, welche die Hydroxylgruppe im Pyridinkern substituirt hatten. Die Ausbeute war indessen gering. Vgl. Ber. 21, I, 619.

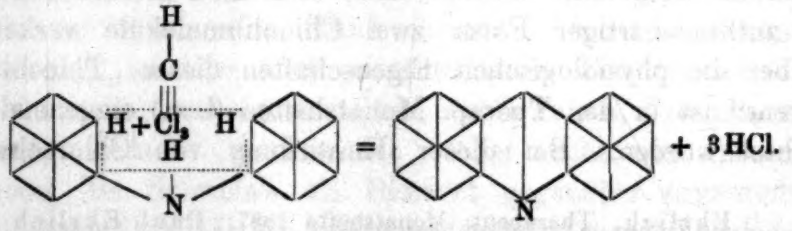
wurden indessen auch recht beträchtliche Mengen von Chlorprodukten erhalten, so dass es auch in dieser Richtung lohnend erschien, den Chlorschwefel auch auf andere organische stickstoffhaltige Verbindungen einwirken zu lassen.

Als Gegenstand der nachstehenden Untersuchungen wurde das für die Farbchemie so wichtige Akridin gewählt. Ehe auf die bei den angestellten Versuchen erzielten Resultate näher eingegangen werde, seien einige Eigenschaften des Akridins und seiner Derivate erwähnt, deren Kenntniss für das Verständniss der nachfolgenden Arbeit erforderlich erscheint.

Das im Steinkohlentheer in geringen Mengen vorkommende Akridin führt seinen Namen in Folge seiner stark reizenden Wirkung auf feuchte Haut, speciell Schleimhäute; es ist eine in gelben Prismen des rhombischen Systems krystallisirende Base, die bei 107° schmilzt.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, speciell in Alkohol. Seine Constitution ist durch verschiedene Synthesen festgelegt; sie erhellt sowohl aus der Thatsache, dass Diphenylamin beim Kochen mit Chloroform und Lauge Akridin liefert[1]), als auch aus seinen Beziehungen zu Akridon[2]), das ebenfalls synthetisch erhalten wurde und von dem unten die Rede sein wird.

Die soeben erwähnte Akridinsynthese wird durch folgende Gleichung versinnbildlicht:



Dass der Ringschluss durch das eingeführte Kohlenstoffatom zum Stickstoff in ortho-Stellung erfolgt, lehrt die Oxydation des Akridins zu α-β-Chinolindicarbonsäure.

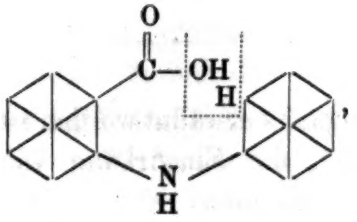
Das Akridon ferner ist ein Oxydationsprodukt des Akridins. Es resultirt aus diesem, allerdings nur in geringer Ausbeute, direct durch Oxydation mit Kobaltnitrat.[3])

---

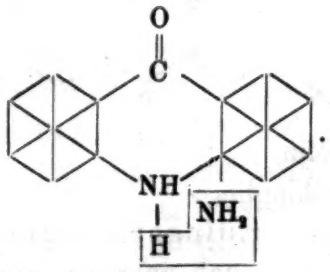
[1]) Ann. Chem. 224, 3.
[2]) Ber. 25, 1735. [3]) Das. 26, 1965.

Eine praktische Darstellung des Akridons konnte bisher nur synthetisch erfolgen; von diesen verschiedenen Synthesen seien zwei erwähnt, welche seine Constitution beweisen. Akridon entsteht:

1. durch Erhitzen von Phenylanthranilsäure mit concentrirter Schwefelsäure:[1])



2. durch Erhitzen von o-Diamidobenzophenon mit concentrirter Salzsäure:[2])



Akridon bildet gelbe Krystalle, die bei 354° schmelzen und leicht sublimiren; es ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, unlöslich in Chloroform und Benzol. Alkoholisches Kali löst Akridon leicht mit grüngelber Fluorescenz; dem Alkohol wird selbst bei Anwesenheit von geringsten Spuren der Substanz eine äusserst intensive blauviolette Fluorescenz erteilt, die für Akridon sehr charakteristisch ist. Bei der Reduction von Akridon entsteht zunächst Akridin.

Von Wichtigkeit für die nachfolgende Arbeit war auch die von Gräbe und Caro ausgeführte Darstellung des Mesochlorakridins.

Dieser Körper wurde von den erwähnten Forschern durch Einwirkung von PCl_5 auf Akridon erhalten. Das ms-Chlorakridin ist eine in verdünnten Säuren leichtlösliche Base, die

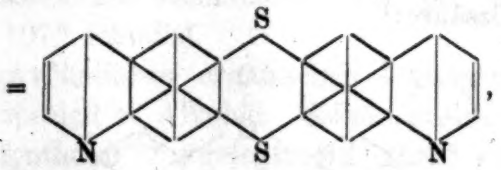
[1]) Ann. Chem. 276, 45; Ber. 25, 1734.

[2]) Ber. 27, 336.

beim Erhitzen in saurer Lösung unter Abspaltung von Salzsäure Akridon regenerirt. Die Verbindung schmilzt bei 119°. Das Akridon und seine Derivate sind, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgeht, zum Teil in weit besserer Ausbeute und auf einfacherem Wege gewonnen worden; ebenso gelang es, eine Reihe neuer Abkömmlinge des Akridins herzustellen.

Wie bereits eingangs erwähnt worden ist, erhielten Edinger und Lubberger bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin drei Stoffe, nämlich:

1. das Thiochinanthren



2. β-Chlorchinolin,
3. ein Trichlorchinolin.

Spätere Versuche Edinger's ergaben ferner, dass das gleiche Thiochinanthren auch entsteht, wenn man molekularen Schwefel auf Chinolin einwirken lässt.[1])

Es wurden die oben erwähnten Chlorschwefelreactionen sowohl im offenen Gefäss als auch im Rohr angestellt; die analogen Versuche mit Akridin wurden daher ebenfalls nach diesen beiden Methoden durchgeführt.

Akridin und Chlorschwefel im offenen Gefäss.

Die Untersuchungen hatten zunächst zum Resultat, dass schwefelhaltige Produkte, auf die hauptsächlich Werth gelegt wurde, hierbei nicht entstehen. Das weitere Ergebnis war, dass das erste Reactionsprodukt stets das Gräbe'sche Mesochlorakridin ist. Zunächst wurden verschiedene Versuche angestellt, die nur die Bildung dieses letzterwähnten Chlorproduktes bezweckten. Es zeigte sich hierbei, dass nach diesem Chlorirungsverfahren eine bessere Ausbeute als 30% des be-

[1]) Ber. (1901) 33, 3769.

rechneten Werthes nicht erzielt werden konnte. Dass wirklich ms-Chlorakridin vorlag, bewiesen Schmelzpunkt, Analysen, wie auch die für diesen Körper charakteristische Ueberführbarkeit in Akridon beim Erhitzen seiner salzsauren Lösung.

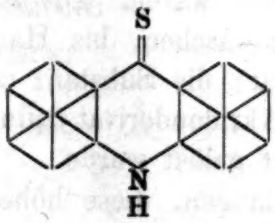
Die weiteren Chlorprodukte, die sich nur in concentrirten Säuren lösten, waren schon recht schwache Basen, da sie bereits durch Wasser aus den starksauren Lösungen gefällt wurden. Alle diese Stoffe erwiesen sich als Derivate des Mesochlorakridins; wurde nämlich die stark saure Lösung erhitzt, so trübte sie sich sofort unter Abscheidung von braunen Kryställchen, die jetzt nicht mehr wie vorher in kalter concentrirter Säure löslich waren. Die Krystalle wurden abgesaugt und gut ausgewaschen, bis Halogen im Filtrat nicht mehr nachweisbar war; die Substanz enthielt noch viel Chlor und erwies sich als Akridonderivat dadurch, dass sie von alkoholischem Kali sofort gelöst wurde.

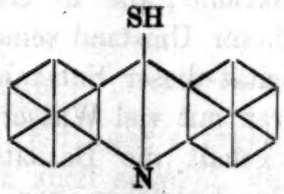
Es ist nicht gelungen, diese höher chlorirten Abkömmlinge des ms-Chlorakridins, die in Gemengen vorlagen, zu trennen. Es findet dieser Umstand seine einfache Begründung in der geringen Basicität dieser Substanzen. Schon die Salze des Akridins dissociiren mit viel Wasser; daher nimmt mit zunehmendem Halogengehalt die Basicität der Chlorprodukte immer mehr ab. Das Entstehen von ms-Chlorakridin liess keinen Zweifel darüber bestehen, dass als Angriffspunkt der Reaction der Wasserstoff des mesoständigen Kohlenstoffatoms zu betrachten ist.

Akridin und Chlorschwefel im Bombenrohr. — Die ferneren Versuche sollten im Rohr angestellt werden, um eventuell unter Druck die Bildung eines schwefelhaltigen Produktes zu erzielen. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich eine erhebliche Abweichung von den bisherigen Beobachtungen insofern, als ein vollständig neutraler Körper entstand, der im Molekül nicht nur Schwefel, sondern auch Chlor enthielt. Die vollständige Analyse dieses Stoffes gab stimmende Werthe für ein Akridinderivat, das durch Eintritt von zwei Atomen Schwefel und sechs Atomen Chlor in das Akridinmolekül entstanden war.

Akridin und Schwefel. — Analog den Versuchen, welche beim Chinolin nebst seinen Derivaten angestellt wurden, versuchte

man, naturgemäss auch hier durch Einwirkung von Schwefelblüthe auf Akridin ein lediglich schwefelhaltiges Produkt zu erhalten. Dieser Versuch ist auch vollständig gelungen. Hierbei resultirte indessen nicht, wie bei den Versuchen mit Chinolin, ein Körper mit anthracenartiger Bindung der Schwefelatome, sondern es entstand ein an dem Mesokohlenstoff einfach geschwefeltes Akridin. Diesem Körper kann, wie später eingehender erläutert werden soll, entweder die Constitution eines Thioketons oder die des tautomeren Mercaptans zugeschrieben werden, sodass die vorliegende Verbindung durch die folgenden Formeln symbolisirt wird:

I.  = Ketonform.

II.  = Mercaptanform.

Im Laufe der weiteren Untersuchungen erwies sich diese Verbindung als ausserordentlich reactionsfähig. Die Untersuchungen, welche nach verschiedenen Richtungen hin durchgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

I. Der Schwefel, d. h. die Sulfhydrilgruppe, kann durch Halogen ersetzt werden.

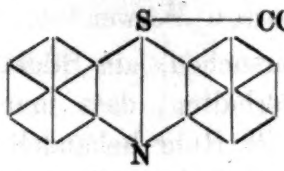
a) Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht in guter Ausbeute das Graebe'sche ms-Chlorakridin.

b) Vermittelst Phosphor und Brom wird ms-Bromakridin gebildet.

c) Aus dem ms-Bromakridin entsteht durch Behandlung mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung ms-Jodakridin.

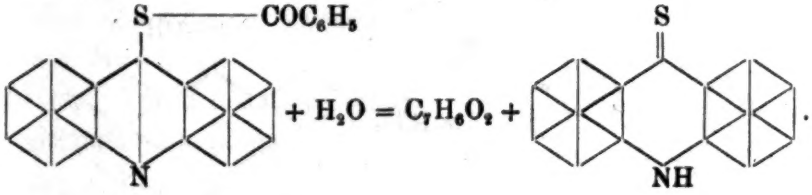
II. In alkoholischer Lösung reagirt die Verbindung Säurechloriden und Halogenalkylen gegenüber wie ein Thiophenol. Man erhält daher nach der Baumann-Schotten'schen Reaction Derivate des ms-Thioakridols, zum Beispiel:

a) Einwirkung von Benzoylchlorid ergab:

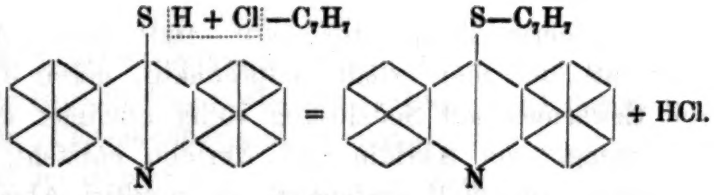


= Benzoësäureester des ms-Thioakridols.

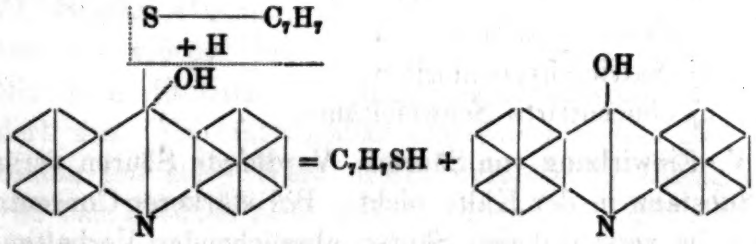
Diese Substanz wird durch alkoholische Salzsäure in Thioakridon und Benzoësäure gespalten.



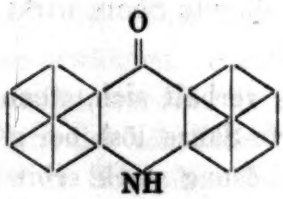
b) Benzylchlorid liefert den Benzylthioäther des ms-Thioakridols:



Durch alkoholische Salzsäure erfolgt Spaltung in dem Sinne, dass die Elemente des Wassers einwirken, der Schwefel mit dem Benzylrest als Benzylmercaptan vom Akridinkern abgespalten wird, und an seine Stelle Sauerstoff bezw. Hydroxyl tritt.



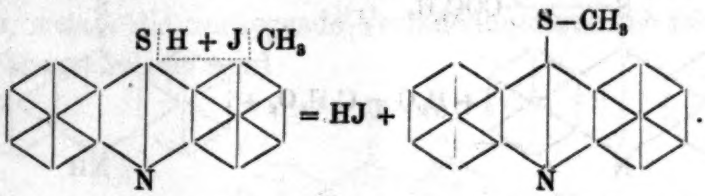
das sich in



umlagert.

Es kann mithin auch diese Reaction zur Darstellung einer Reihe von Mercaptanen Verwendung finden.

III. Bei den Versuchen, am Stickstoff alkylirte Verbindungen dadurch zu erhalten, dass man den Schwefelkörper z. B. mit Jodmethyl im Rohr behandelte, zeigte es sich, dass man dieselben Thioakridoläther erhält, die auch nach der oben beschriebenen Baumann-Schotten'schen Methode entstehen, falls man die Temperatur nicht über 75°—80° steigert:



Dagegen wurden am Stickstoff addirte Halogenalkyladditionsprodukte nicht gewonnen.

Bei höherer Temperatur (140°—160°) findet Abspaltung von S statt, und man erhält Jodprodukte, deren Jod bereits durch Erwärmen mit Sodalösung völlig eliminirt wird, wobei ein Gemenge von Akridin und Akridon entsteht; wird die Temperatur auf 250° gesteigert, so resultirt Akridin neben freiem Jod.

IV. Die meisten Oxydationsmittel (eine Ausnahme hiervon macht unter besonderen Bedingungen verdünnte Salpetersäure) eliminiren leicht den Schwefel und bilden Akridon.

In diesem Sinne reagiren:

a) Ferricyankalium,

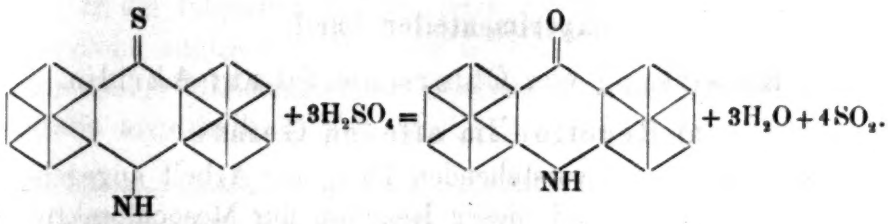
b) Natriumhypochlorit,

c) concentrirte Schwefelsäure.

V. Einwirkung von Säuren. Verdünnte Säuren verändern die Substanz in der Kälte nicht. Bei stärkerer Concentration zeigen die verschiedenen Säuren abweichendes Verhalten:

a) Salzsäure: verdünnte Säure wirkt nicht ein, concentrirte nur als Lösungsmittel,

b) Schwefelsäure verhält sich, wenn wasserhaltig, wie die Salzsäure: concentrirte Säure löst bei gelindem Erwärmen unverändert, wird die Lösung stark erhitzt, so erfolgt Akridonbildung unter Entwicklung von schwefliger Säure:



c) Salpetersäure.

Eine ca. 6—8 procent. Säure wirkt in der Kälte nicht ein; wird die Lösung erwärmt, so entstehen Stickoxyddämpfe und der Schwefel wird vollständig zu Schwefelsäure oxydirt. Im Rückstand bleibt ein Gemenge von Akridon und nitrirten Akridonen.

Wird diese Reaction vorsichtig durchgeführt, so kann ein Zeitpunkt gefunden werden, bei dem fast alle Substanz in Lösung gegangen ist. Aus dieser kann durch Ammoniak eine stark basische, schwefelhaltige Substanz abgeschieden werden.

Obwohl übereinstimmende Werthe bezüglich des Schwefelgehaltes dieses Körpers, sowie des Platingehaltes des aus ihm hergestellten Platindoppelsalzes erhalten wurden, konnte die Constitution der Substanz bis jetzt noch nicht ermittelt werden und bleibt deren Ermittelung weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein; wird eine solche Reaction im Rohr bei ca. 220° während 3 Stunden durchgeführt, so bildet sich ein Tetranitroakridon.

VI. Starke Alkalien, wie auch Ammoniak, lösen beim Erhitzen den Körper leicht auf; in der Kälte, sowie noch schneller beim Einleiten von Kohlensäure krystallisirt er unverändert ans. Das intermediär offenbar gebildete Natriumsalz konnte auf keine Weise isolirt werden. In Alkalicarbonaten ist das Produkt nicht löslich, entspricht somit dem allgemeinen Verhalten von Phenolen und Thiophenolen.

Schliesslich ist noch die Einwirkung von Phosphor und Schwefel auf Akridon zu erwähnen. Hierbei konnte der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden, und man erhielt neben geringen Mengen Akridins das nämliche Thioprodukt, wie aus Akridin und Schwefel, vom Schmelzp. 275°.

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von Chlorschwefel auf Akridin.

a) Reaction im offenen Gefäss.

Wie bereits im vorstehenden Theil der Arbeit angegeben worden ist, konnten bei dieser Reaction nur Mesochlorakridin und Gemenge von mehrfach chlorirten Akridinen erhalten werden. Von den zahlreichen Versuchen, die mit diesen Stoffen durchgeführt wurden, sei hier nur allgemein die Arbeitsmethode beschrieben; in der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, bei denen auch Einwirkungsdauer, Mengenverhältnisse und Temperaturen angegeben sind.

Die Versuche wurden im Oelbad unter Rückfluss und Abschluss jeglicher Feuchtigkeit durchgeführt. Nach erfolgter Einwirkung liess man den Kolbeninhalt völlig erkalten und zog diesen mit kalter, starker Salzsäure aus. Bei den Versuchen, die bei höherer Temperatur und während längerer Zeit angestellt wurden, kam auch concentrirte Schwefelsäure als Extractionsmittel in Anwendung. Es war vorher festgestellt worden, dass in letzterem Falle niemals Bildung von Sulfosäuren erfolgt. Es war diese Abänderung auch deshalb nöthig geworden, weil selbst sehr concentrirte Salzsäure nicht im Stande war, die Halogenkörper mit höherem Chlorgehalt dem zähen Reactionsgemisch zu entziehen und weil bei der Abwesenheit von Wasser das Reactionsgemenge mit der Schwefelsäure ohne Bildung von Akridonen erwärmt werden konnte. Die erkalteten Auszüge wurden, wie auch die salzsauren, durch Glaswolle in Eiswasser filtrirt; hierbei scheiden sich höhere Chlorprodukte flockig ab, während das Mesochlorakridin in Lösung bleibt. Dieses wird mit Ammoniak ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so bei 119° schmelzende Nadeln, die beim Kochen in saurer Lösung Mesoakridon liefern. Die durch Fällen mit Eiswasser erhaltenen Chlorprodukte erwiesen sich, wie bereits erwähnt, in Folge ihrer völlig aufgehobenen Basicität und ihres gleichartigen Verhaltens gegen jegliche Lösungsmittel als vollständig untrennbar. Es gelang auch bei den verschiedensten Temperaturen, auf die das bezügliche Reactionsgemenge erhitzt wurde, nicht, jemals zu einem einheitlichen Resultat zu gelangen.

In der folgenden Tabelle seien die Resultate einiger dieser Versuche angegeben; die vier letzten Versuche wurden lediglich behufs Erzielung einer besseren Ausbeute an Mesochloracridin angestellt.

Nr.	Menge von Akridin und Chlorschwefel	Dauer der Einwirkung	Temperatur	Produkte wurden ausgezogen mit:	Halogengehalt	Es berechnet sich für	Chlor
					%		%
1.	5 Grm. A. + 2 Grm. S_2Cl_2	5 St.	160°—180°	a) conc. HCl b) in verd. HCl	33,1 16,18	Monochloracridin	16,66
2.	5 Grm. A. + 20 Gr. S_2Cl_2	5 St.	ebenso	conc. HCl	32,92	Dichloracridin	28,63
3.	5 Grm. A. + 15 Gr. SCl_2	5 St.	140°—145°	conc. HCl	34,1	Trichloracridin	37,34
4.	5 Grm. A. + 20 Gr. S_2Cl_2	6 St.	140°—145°	conc. H_2SO_4	41,1	Tetrachloracridin	45,2
5.	5 Grm. A. + 15 Gr. SCl_2	8 St.	160°—180°	conc. HCl	43,96	Pentachloracridin	50,4
6.	dito	8 St.	dito	conc. H_2SO_4	47,3	Hexachloracridin	54,9
7.	5 Grm. A. 5 Grm. S_2Cl_2	3 St.	128°—135°	untersucht der durch H_2O nicht fällbare Theil	16,2	NB. kleine Mengen unverändertes Akridin vorhanden. Schmelzp. 106°—107°	—
8.	5 Grm. A. + 8 Grm. S_2Cl_2	4 St.	130°—135°	dito Mesochloracridin ca. 25 %	16,00	ebenso	—
9.	5 Grm. A. + 15 Gr. SCl_2	3 St.	150°	Ausbeute wie bei 8	16,35	akridinfrei	—
10.	5 Grm. A. + 8 Gr. S_2Cl_2	1 St.	110°—115°	nur sehr geringe Mengen Chlorkörper	—	fast alles Akridin unverändert	—

b) Reaction im geschlossenen Gefäss.

Die Versuche, welche bei niederer Temperatur nur Halogenprodukte lieferten, können hier übergangen werden. Von denen, die über 150° chlor- und schwefelhaltige Körper ergaben, sei derjenige geschildert, welcher zur Bildung des bei 306° schmelzenden Körpers geführt hat:

5 Grm. Akridin werden mit 20 Grm. S_2Cl_2 während 5 Stunden im Rohr auf 270°—280° erhitzt. Der Röhreninhalt wird in einer Porzellanschale mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und langsam auf ca. 110°—120° erwärmt. Bei dieser Operation sammelt sich der überschüssige Chlorschwefel an der Oberfläche der Säure und verdampft unter Zersetzung. Ist derselbe völlig verjagt bezw. zersetzt, so lässt man das Gemisch erkalten. Der Schwefel scheidet sich hierbei körnig ab, und die klare, tiefrothbraune Lösung kann durch Glaswolle in Eiswasser filtrirt werden. In diesem scheidet sich die gelöste Substanz vollständig ab; sie wird abgesaugt, gut ausgewaschen und mit 500 Grm. Alkohol, in denen 10 Grm. Natrium gelöst worden sind, ausgekocht. Hierdurch wird eine lehmgelbe Substanz in Lösung gebracht, während ein dunkelroth gefärbter Stoff zurückbleibt. Man filtrirt von neuem ab und behandelt den Rückstand nochmals mit 300 Grm. der gleichen alkoholischen Lauge, wäscht zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser so lange aus, bis das Aetznatron entfernt ist. Das getrocknete Produkt (ca. 3 Grm.) wird mit 120 Grm. Xylol ausgekocht; es bleibt ein schmieriger dunkler Rückstand, während die Lösung tief violettroth gefärbt ist. Beim Erkalten scheiden sich bald dunkelviolettrothe Nadeln ab; man filtrirt diese aus der lauwarmen Lösung ab und krystallisirt sie aus Xylol wiederholt um. Das neue Produkt besteht aus schweren, tiefrothen Nadeln vom Schmelzp. 306°, die vollständig neutralen Charakter besitzen; sie sind ausgezeichnet durch ihre grosse Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. Am geeignetsten zum Umkrystallisiren erweist sich Xylol; leicht wird die Substanz von concentrirter Schwefelsäure gelöst. Alkalien verändern die Substanz in wässriger Lösung nicht; Naphtalin löst den Körper auch wenig. Es war somit kein Lösungsmittel ge-

funden worden, das eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult bezw. Landsberger gestattet hätte.

Concentrirte Salzsäure löst die Substanz sehr wenig.

Die in concentrirter Schwefelsäure gelöste Verbindung wird durch Wasser vollständig ausgefällt; ebenso verhält sich die Xylollösung gegen Petroläther. Die Lösungen des Körpers in Xylol wie auch in Schwefelsäure sind sehr intensiv blauviolett gefärbt.

Die Analyse ergab Werthe, die auf ein sechsfach gechlortes Akridin, das noch zwei Schwefelatome enthält, gut stimmen.

I. 0,2310 Grm. Subst. ergaben 0,2947 Grm. CO_2 = 0,0804 Grm. C = 34,8 % C.

II. 0,0104 Grm. H_2O = 0,00116 Grm. H = 0,5 % H.

III. a) 0,1219 Grm. Subst. ergaben 0,234 Grm. AgCl = 0,05788 Grm. Cl = 47,2 % Cl.

b) 0,1025 Grm. Subst. ergaben 0,1964 Grm. AgCl = 0,04858 Grm. Cl = 47,40 % Cl.

c) 0,177 Grm. Subst. = 0,3392 Grm. AgCl = 0,08388 Grm. Cl = 47,58 % Cl.

IV. a) 0,2239 Grm. Subst. = 0,2411 Grm. $BaSO_4$ = 0,0331 Grm. S = 14,8 % S.

b) 0,2472 Grm. Substanz = 0,260 Grm. $BaSO_4$ = 0,0357 Grm. S = 14,46 % S.

V. 0,2973 Grm. Substanz ergaben 0,009568 Grm. N.

b = 752 Mm. N = 3,22 %
t = 11° Berechnet N = 3,12 „
w = 9,8 Mm.
v = 8,1 Ccm.

Berechnet für $C_{13}H_7NS_2Cl_6$:		Gefunden:		
C = 34,8	34,8	—	—	
H = 0,22	0,50	—	—	
Cl = 47,5	47,2	47,4	47,58 %	
S = 14,28	14,8	14,46	—	
N = 3,12	3,22	—	—	

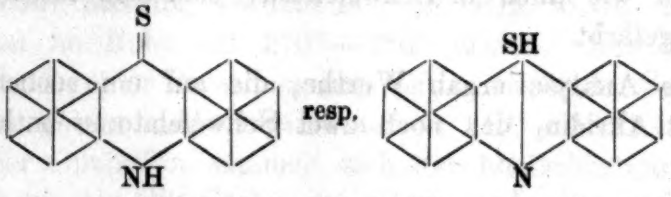
In Folge des indifferenten Verhaltens dieses Körpers sind bis jetzt bezüglich dessen Constitution keine Anhaltspunkte gefunden worden. Man hat daher im Anschluss an diese Untersuchungen

2. Die Einwirkung des Schwefels auf Akridin

studirt, um eventuell einen nur schwefelhaltigen, dem oben beschriebenen aber sonst analogen Körper zu erhalten.

Das Resultat dieser Versuche war der Eintritt von nur einem Schwefelatom in das Akridinmolekül, die Bildung des

ms-Thioakridols bezw. ms-Thioakridons:



Wie bereits erwähnt, entsteht dieser Körper durch Einwirkung von Schwefel auf Akridin im Rohr. Man mischt 10 Grm. Akridin mit 2 Grm. (berechnet 1,8 Grm.) Schwefelblumen und erhitzt das Gemenge während vier Stunden auf 190°—195°. Das gepulverte rothbraune Reactionsprodukt wird mit concentrirter Salzsäure ausgezogen und die Lösung mit Wasser gefällt. Man erhält so das Rohprodukt, welches aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Besser verfährt man derart, dass man den gepulverten Röhreninhalt mit der zwanzigfachen Menge 2 procent. Natronlauge längere Zeit auskocht. Aus dem rothbraunen Filtrat scheidet sich beim Erkalten der grösste Theil des Thioakridons in langen Nadeln ab. Der in der Mutterlauge verbleibende Antheil des Präparates wird durch einen langsamen Strom von Kohlensäure in Form mikroskopisch kleiner Nadeln abgeschieden. Wird Thioakridon wiederholt aus solcher Natronlauge umkrystallisirt, so erhält man glänzende, braungelbe Nadeln, die bei 275° schmelzen und mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisiren. Wird dieses Präparat bei 120° oder über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man rothbraune, viel matter aussehende Krystalle. Diese stellen das eigentliche wasserfreie Thioakridon vor; zur Verbrennung und Schwefelbestimmung wurde die wasserfreie Verbindung benutzt.

1. Wasserbestimmung der braungelben Nadeln: Substanz = 0,2942 Grm. ergab einen Wasserverlust beim Trocknen (bei 120°) von = 0,0254 Grm. = 8,06 % Wasser. Für ($C_{13}H_9NS + H_2O$) berechnet sich = 7,86 % Wasser.

2. Schwefelbestimmung (a und b nach Carius im Rohr):

a) 0,1011 Grm. Subst. ergaben = 0,1095 Grm. $BaSO_4$ = 0,015 Grm. S = 14,88 % S.

b) 0,2026 Grm. Subst. ergaben = 0,221 Grm. $BaSO_4$ = 0,0304 Grm. S = 14,72 % S.

c) im offenen Gefäss; die Substanz wird in einem kleinen, zu einem Rückflusskühler eingeschliffenen Kölbchen mit 6 Ccm. Wasser übergossen und langsam 6 Ccm. rauchende Salpetersäure hinzugefügt, wobei ruhig verlaufende Reaction eintritt; man erhitzt gelinde während einer halben Stunde, verdünnt mit Wasser und fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

0,2263 Grm. Subst. ergaben 0,2484 Grm. $BaSO_4$ = 0,0341 Grm. S = 15,086 % S.

Thioakridon verlangt = 15,11 % S.

3. 0,1518 Grm. Substanz ergaben beim Verbrennen 0,412 Grm. CO_2 = 0,1124 Grm. C = 74,01 % C.

Berechnet: 73,94 % C.

Ferner 0,0579 Grm. Wasser = 0,0064 Grm. H = 4,23 % H.

Berechnet: 4,26 % H.

Thioakridon ist ein Körper mit sauren Eigenschaften; von Laugen und Ammoniak wird es in der Wärme gelöst, scheidet sich aber bei genügender Concentration der Lösung in der Kälte wieder ab. In Alkalicarbonaten oder $(NH_4)_2CO_3$ löst es sich wie alle Phenole nicht auf; hierauf beruht seine Abscheidung durch Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat aus alkalischer Lösung. Von starken Säuren, ausgenommen Salpetersäure, wird Thioakridon in der Kälte nicht verändert, sondern lediglich gelöst. Es sind in diesen Lösungen offenbar die entsprechenden Salze vorhanden. Diese sind aber sehr unbeständig und werden schon durch Wasser vollständig zerlegt. Aus concentrirter salzsaurer Lösung scheiden sich grüngelbe Nadeln ab; versucht man diese auf Thon zu trocknen, so erhält man violettbraune Nadeln, die noch Salzsäure enthalten. Lufttrocken analysirt ergab die Halogenbestimmung gerade den halben Wert, der sich für ein salzsaures Salz berechnet.

0,2511 Grm. Substanz lieferten 0,0736 Grm. AgCl.

Cl = 0,0182 Grm. = 7,24 % Cl.

Berechnet für $(C_{13}H_9SNHCl)$ = 14,34 % Cl.

Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert der Körper noch mehr Salzsäure.

Diese merkwürdige Erscheinung findet ein Analogon in dem von Gräbe beschriebenen Jodäthylat des Akridins, dem die genannten Autoren die Zusammensetzung $(C_{13}H_9N)_2C_2H_5J$ zuschreiben.

Es sind somit die basischen Eigenschaften des Akridins durch den Eintritt von Schwefel sehr vermindert worden. Diesem Verhalten entspricht auch die Thatsache, dass kein Platindoppelsatz oder Pikrat erhalten werden konnte. Organische Lösungsmittel nehmen Thioakridon ziemlich schwer auf, besonders Alkohol; am leichtesten löst Aceton. Mit Akridon hat der Körper die ungemein grosse Löslichkeit in alkoholischem Natron gemeinsam. Diese Lösungen von Thioakridon sind von intensiver eisenchloridgelber Farbe; die Säurelösungen dagegen sind grüngelb gefärbt.

Die Ausbeute beträgt nach obigem Verfahren aus 100 Grm. Akridin 110 Grm. Thioakridon, also 85 % des berechneten Werthes.

Es sind bei diesen Versuchen mit Schwefel und Akridin die Bedingungen bezüglich Temperatur und Schwefelmengen vielfach abgeändert worden, ohne dass es möglich war, mehr als ein Schwefelatom in ein Akridinmolekül einzuführen; es kann also der vorliegende Körper nicht mit dem früher erwähnten schwefel- und chlorhaltigen Produkt in Zusammenhang gebracht werden.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf einige aliphatische Aldehyde und Ketone;

von

Eug. Bamberger und Jens Müller.

Bamberger und Wulz[1]) haben festgestellt, dass nicht nur Acetessigäther, Malonester, Nitroparaffine und andere Verbindungen mit sogenannter „saurer" Methylengruppe, sondern auch die gewöhnlichen Aldehyde und Ketone, insofern ihr Carbonyl direct mit dem Methylenradical verbunden ist, der Einwirkung von Diazotaten zugänglich sind.[2]) So wird beispielsweise Aceton durch alkalische Diazobenzollösung in Formazylmethylketon umgewandelt:

$$CH_3-CO-CH_3 + 2C_6H_5N_2OH = CH_3-CO-C\begin{cases} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{cases} + 2(H_2O).$$

Wie wir bereits vor längerer Zeit in zwei kurzen Notizen[2]) mitgetheilt haben, reagiren andere Carbonylverbindungen in ganz entsprechender Weise unter Bildung von Formazylverbindungen. Wir theilen im Nachfolgenden unsere bisher nur in Dissertationen[3]) veröffentlichten Versuchsdaten mit.

Acetaldehyd und Diazobenzol[4])

wirken auf einander ein unter Bildung von Phenylazoformazyl[5]) und Ameisensäure:

$$CH_3-CHO + 3(C_6H_5N_2OH) = \begin{matrix} N_2HC_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C-N_2C_6H_5 + HCOOH + 2(H_2O).$$

Phenylazoformazyl.

Man giesst eine aus 9,3 Grm. Anilin in üblicher Weise hergestellte Diazoniumchloridlösung in eine aus 40 Grm. Aetz-

---

[1]) Ber. 24, 2793. [2]) Das. 26, 2978 u. 27, 147.

[3]) Jens Müller, München 1893 u. F. Kuhlemann, Zürich 1893.

[4]) Nach Versuchen von Hrn. Kuhlemann.

[5]) welches auf anderem Wege auch von v. Pechmann (Ber. 25, 3181) u. W. Wislicenus (das. S. 3458) erhalten worden ist. Vgl. ferner Bamberger, das. 24, 3264 u. Pechmann u. Jenisch, das. 3259.

kali und 400 Grm. Wasser bereitete, in einer Kältemischung befindliche und etwas Eis enthaltende Lauge und fügt diese Mischung sofort zu 4,4 Grm. frisch destillirtem, in etwas Eiswasser enthaltenem Acetaldehyd hinzu. Die Flüssigkeit röthet sich und beginnt bald unter Gasentwicklung eine schwarze, harzige, blasig aufgetriebene Masse abzusondern, welche sich fest an den Glasstab und die Gefässwandung ansetzt. Man fischt so viel wie möglich heraus, kratzt die festklebenden Partien mit scharfkantigen Eisstücken los und knetet die Masse so oft mit Eis durch, bis der Ablauf nicht mehr alkalisch reagirt und farblos ist; das in der Flüssigkeit Verbliebene wird auf einem Filter gesammelt und in gleichartiger Weise gereinigt. Die Ausbeute an dem rothen Harz entspricht der Menge des angewendeten Anilins, während diejenige an reinem Phenylazoformazyl nur 20%—30% des Acetaldehyds beträgt und zwar gleichviel, ob man ein oder mehrere Moleküle Diazobenzol zur Einwirkung bringt.

Zur Isolirung des Phenylazoformazyls kocht man das Rohprodukt mit einer ungenügenden Menge Alkohol aus, saugt ab, wiederholt diese Operation mit dem Rückstand mehrmals und bringt denselben schliesslich durch eine hinreichende Menge siedenden Alkohols ganz in Lösung. Von den vier auf diese Weise durch Abkühlung erzielten Krystallisaten war und blieb das erste harzig, während die folgenden aus schwarzrothen oder auch rubinrothen Kryställchen bestanden, erstere bei 154°, letztere bei 161° schmelzend. Durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 162°, um nun constant zu bleiben.

Diamantglänzende, rubinrothe Nadeln oder schwarzrothe, intensiv atlasglänzende Blättchen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer, durch wenig Wasser in Blau, Violett und schliesslich Roth umschlagender Farbe auflösen. In heissem Alkohol mässig leicht, in kaltem sehr schwer, leicht in Chloroform, Benzol und Aceton, leicht in heissem Eisessig, viel weniger in kaltem und ziemlich leicht in Aether löslich. Alkalien und verdünnte Säuren nehmen fast nichts auf. Rauchende Salzsäure löst mit intensiv violetter, alkoholisches Kali mit violettrother Farbe (Salzbildungen). Rauchende Salpetersäure giebt eine gelbe Lösung (Oxydation).

0,1916 Grm. Subst. gaben 0,4875 Grm. CO_2 und 0,0910 Grm. H_2O.
0,1833 Grm. Subst. gaben 0,4655 Grm. CO_2 und 0,0841 Grm. H_2O.
0,2286 Grm. Subst. gaben 52,1 Ccm. N bei 9° und 721 Mm. B.
0,1429 Grm. Subst. gaben 32,6 Ccm. N bei 8° und 714 Mm. B.

Berechnet für $C_{19}N_6H_{16}$:	Gefunden:	
C = 69,51	69,39	69,26 %
H = 4,89	5,27	5,09 „
N = 25,60	25,98	25,86 „.

Molekulargewichtsbestimmung nach **Beckmann** (kryoskopisch).
25,81 Grm. Eisessig. Subst. 0,0973 Grm. Erniedrigung: 0,04°.
M = 290. M berechnet = 328.

Phenylazoformazylsilber[1]),

$$C_6H_5-N_2-C\begin{cases}N_2C_6H_5\\ N_2AgC_6H_5\end{cases},$$

fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz der berechneten Menge alkoholischen Silbernitrats als dunkelvioletter, fast schwarzer Niederschlag, welcher getrocknet grünen Metallglanz zeigt; das Analysenmaterial wurde unter Zusatz der für die Abstumpfung der frei werdenden Säure nöthigen Menge Ammoniak hergestellt; es wurde mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und im Dunkeln getrocknet. Da das Salz beim Erhitzen leicht verpufft, wurde es von Herrn **Kuhlemann** zum Zwecke der Analyse mit Salpetersäure angefeuchtet, mit rauchender Säure mehrere Male eingedampft und aus der Lösung das Silber mit Salzsäure ausgefällt.

0,1412 Grm. Substanz gaben 0,0478 Grm. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 24,84	25,47 %.

Phenylazoformazylkupfer,

$$C_6H_5-N_2-C\begin{cases}N_2C_6H_5\\ N_2CuC_6H_5\end{cases},$$

fällt, wenn man im vorigen Versuch das Silbernitrat durch Kupferacetat ersetzt, als grünschwarzer, schlammiger Niederschlag aus. Um ihn filtrirbar zu machen, liess man ihn nach Zusatz des vierten Theiles Aether über Nacht stehen; dann

[1]) Dieses und die folgenden Salze sind von Herrn **Kuhlemann** dargestellt und analysirt worden.

wurde die klare Flüssigkeit decantirt und der Rest durch ein angefeuchtetes Filter ohne Saugpumpe filtrirt; die Flüssigkeit läuft zwar anfangs trüb durch, doch bleibt das Kupfersalz bald als feines grünschwarzes Pulver zurück. Man wäscht mit Alkohol, dann mit Wasser, schliesslich mit Alkohol und mit Aether und trocknet auf Thon. Die Analyse wurde in ähnlicher Weise wie beim Silbersalz durch Eindampfen mit Salpetersäure ausgeführt. Sonderbarer Weise erhielt Herr Kuhlemann Zahlen, welche auf die Cuproverbindung stimmen.[1])

Mercurinitrat erzeugt in der alkoholischen, sich zunächst violettroth färbenden Lösung des Phenylazoformazyls nach wenigen Augenblicken eine Fällung von gleichem Aussehen wie das Silbersalz.

Mercuronitrat färbt zuerst tiefblau und fällt dann bald einen indigoähnlichen, getrocknet bronzeartig rothglänzenden Niederschlag.

Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, spaltet der Acetaldehyd, wenn er unter der Einwirkung des Diazotats in Phenylazoformazyl übergeht, Ameisensäure ab. Zum Nachweis derselben wurde der Kupplungsversuch unter Anwendung von Diazoniumsulfat wiederholt. Das Filtrat des rohen Phenylazoformazyls wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und so lange mit Dampf behandelt, als derselbe noch sauer reagirende Stoffe mitführte. Das zuvor mit Soda alkalisirte Condensat unterwarf man wiederum der Dampfdestillation und setzte dieselbe, nachdem alles Phenol entfernt und der Rückstand darauf mit Schwefelsäure übersäuert war, so lange fort, bis das Destillat neutral reagirte. Es wurde mit reinster Soda abgestumpft und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand zeigte sämmtliche Reactionen des Natriumformiats in typischer Weise.

Acetylphenylazoformazyl.

Die Darstellung dieses Körpers ist eine so subtile Operation, dass wir in den Besitz nur sehr geringer Substanz-

---

[1]) Was sehr merkwürdig und wohl einer Controlle bedürftig erscheint. Die in unserer Mittheilung (Ber. 27, 149) gegebene Formel des Kupfersalzes stützt sich auf die Kuhlemann'sche Analyse.

mengen gelangen konnten und unsere Angaben über die Eigenschaften mit allem Vorbehalt machen müssen.

1 Grm. ganz reines Phenylformazyl wird durch gelindes Erwärmen in 4 Grm. Essigsäureanhydrid (eventuell auch etwas mehr) gelöst, abgekühlt und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit einem Körnchen Chlorzink versetzt. Dann kocht man ein, höchstens zwei Mal auf, wobei die Farbe von Dunkelroth in Gelb umschlagen muss. Nun wird sofort auf Eiswasser gegossen. Nach einigem Stehen scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag und etwas fest an der Wand klebendes Harz aus. Man filtrirt, wäscht mit angesäuertem Wasser und trocknet auf Thon. Zur Reinigung wird die Substanz in möglichst wenig absolutem Alkohol aufgenommen und in Petroläther gegossen; durch öftere Wiederholung dieser Operation erhält man ein hellgelbes, bei ungefähr 190° schmelzendes, in den üblichen organischen Solventien ausser Petroläther und Ligroïn lösliches Pulver. Zusatz von Aetzkali zur alkoholischen Lösung bewirkt beim Erwärmen tief violettrothe Färbung (Verseifung?).

0,0700 Grm. Subst. gaben 14 Ccm. N bei 10° und 709 Mm. B.

Berechnet für $C_{21}N_6H_{16}O$:	Gefunden:
N = 22,70	22,32 %.

Brenztraubensäure und Diazobenzol

setzen sich um unter Bildung von Formazylglyoxalsäure welche in Form zweier Isomeren — vermuthlich Raumisomeren — erhalten wurde:

$$CH_3-CO-COOH+2(C_6H_5N_2OH)=\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C-CO-COOH+2(H_2O).$$

Formazylglyoxalsäure.

Zugleich aber zerreisst die dreigliedrige Kohlenstoffkette und es entsteht Phenylazoformazyl neben Oxalsäure:

$$CH_3-CO-COOH+3(C_6H_5N_2OH)=\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C-N_2-C_6H_5$$

Phenylazoformazyl

$$+\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix}+2(H_2O).$$

Entscheidend für die Beurtheilung der chemischen Natur der Formazylglyoxalsäure ist ausser ihrer Entstehungsweise und ihrer Zusammensetzung ihr Verhalten gegen Diazotat, welches sie in Phenylazoformazyl und Oxalsäure zerlegt:

$$\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C.CO.COOH + C_6H_5N_2OH$$

$$= \begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-N_2C_6H_5 + COOH.COOH.$$

Formazylglyoxalsäure,

$$\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-CO-COOH.$$

Die aus 37,2 Grm. Anilin (1 Mol.), gelöst in 88 Grm. concentrirter Salzsäure + 88 Grm. Wasser, und 27,6 Grm. Natriumnitrit hergestellte Diazoniumlösung wird in eine durch Kältemischung abgekühlte Lösung von 67,2 Grm. Kali (3 Mol) in 670 Grm. Wasser eingerührt und dann sogleich einer inzwischen bereit gestellten, eiskalten Lösung von 36 Grm. Brenztraubensäure (reichlich 1 Mol.) in 67,2 Grm. Kali + 670 Grm. Wasser unter sorgfältigem Rühren hinzugefügt. Nach $^1/_2$-stünd. Stehen bei 0° wird das in geringer Menge enstandene Phenylazoformazyl (zuerst vorsichtig, da die Flüssigkeit leicht trüb durchgeht) abgesaugt und das Filtrat sofort nach Zugabe von Eisstückchen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die ausfallende Säure (40 Grm.) ist nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol — man setze zur siedenden, nicht zur concentrirten, alkoholischen Lösung Wasser bis zur Trübung und kühle ab — vollständig rein. (34 Grm. = 94% der Brenztraubensäure.)

Zum Nachweis der Oxalsäure wurde die Formazylglyoxalsäure mit Salzsäure ausgefällt und zu dem mit Natriumacetat übersättigten Filtrat Calciumchlorid hinzugefügt; der sofort ausfallende oxalsaure Kalk wurde zur Reinigung in Salzsäure gelöst und wieder mit essigsaurem Natron gefällt.

Aendert man das Kupplungsverfahren dahin ab, dass man zunächst die saure Diazoniumlösung mit der Brenztraubensäure versetzt und dann die Mischung in gekühlte Natronlauge

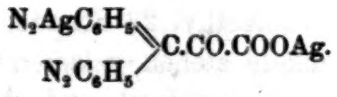
einträgt, so entsteht ein alkaliunlöslicher, sehr reichlicher Niederschlag, welcher sich durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol in reines Phenylazoformazyl überführen lässt. Im Filtrat befindet sich in verhältnissmässig geringer Menge die Formazylglyoxalsäure, deren Reinigung in diesem Fall erheblich mehr Schwierigkeiten[1]) bereitet, als wenn sie nach obigem Verfahren dargestellt wird.

Formazylglyoxalsäure bildet ponceaurothe diamantglänzende Nadeln vom Schmelzp. 166°, welche sich in Alkohol, besonders heissem, Chloroform, Aether und Benzol leicht mit tiefrother Farbe, in Wasser und Ligroïn wenig (hellgelb) auflösen. Auch kochender Eisessig nimmt sie unschwer auf, um sie beim Erkalten in stark glänzenden, hell rubinrothen Blättchen von goldig grünem Metallreflex wieder abzuscheiden. Zum Umkrystallisiren ist siedender Alkohol rathsamer, da warmer Eisessig rasch zersetzend einwirkt (s. unten).

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_3$:	Gefunden:	
C = 60,81	60,32	60,33 %
H = 4,05	4,60	4,20 „
N = 18,91	18,90	19,2 „.

Alkalien nehmen die Säure spielend mit orangerother Farbe auf; concentrirte Mineralsäuren lösen sie zu tief violett gefärbten Salzen, die durch Wasser sofort zerlegt werden.

Silbersalz,

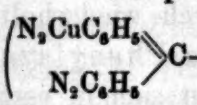


1 Mol. Formazylglyoxalsäure wurde in 2 Mol. ganz reiner (aus Natrium bereiteter) Lauge gelöst und mit Silbernitrat in geringem Ueberschuss versetzt. Tiefschwarze Fällung, nach dem Trocknen grünlichen metallischen Reflex zeigend und beim Erhitzen verpuffend; wurde zum Zweck der Analyse mit Salpetersäure zersetzt.

Berechnet für $C_{15}H_{10}Ag_2N_4O_3$:	Gefunden:
Ag = 42,35	41,50 %
N = 11,00	11,39 „.

[1]) Vgl. Dissert. von J. Müller, S. 26.

Kupfersalz,

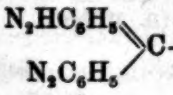


mit Kupferacetat analog wie die vorige Verbindung dargestellt; ebenfalls beim Erhitzen explodirend, entflammt in Berührung mit rauchender Salpetersäure.

Ber. für $(C_{15}H_{10}N_4O_3)_2Cu_3$:	Gefunden:
Cu = 24,4	23,8 %
N = 14,4	14,66 „.

Setzt man zur alkoholischen Lösung der Säure Silbernitrat bezw. Kupferacetat hinzu, so fällt ein dunkel braunrothes bezw. grünschwarzes Salz aus.

Formazylglyoxalsäuremethylester,



Die Aether liessen sich weder aus der Säure mit Alkoholen und Chlorwasserstoff, noch aus dem Natriumsalz mit Alkylhaloiden in befriedigender Weise darstellen; wohl aber folgendermaassen:

Die Lösung von Formazylglyoxalsäure in der äquivalenten Menge reiner Natronlauge wurde mit Silbernitrat versetzt und das ausgeschiedene Monosilbersalz, nachdem es mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen war, mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln im Dunkeln stehen gelassen. Die dunkle Farbe des Salzes war alsdann verblasst und durch die gelbe des Jodsilbers ersetzt. Man verdünnte die rothe Lösung mit Aether, filtrirte und zog den zurückbleibenden Niederschlag noch im Soxhlettapparat mit Aether aus. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösungen hinterblieb der Methyläther in prachtvollen, feurig rothen, äusserst stark glänzenden Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse denen der Säure ähneln. Nur

---

[1]) Auch hier zeigt die (vielleicht controllbedürftige) Analyse von Hrn. J. Müller die merkwürdige Thatsache, dass das Kupfer als Cupro in das Formazylradical eintritt (vgl. die frühere Fussnote beim Phenylazoformazyl).

Benzol nimmt ihn leichter, kalter Alkohol dagegen etwas schwieriger auf. Schmelzp. 124°—125°. Ausbeute aus 4 Grm. Formazylcarbonsäure etwa 3 Grm. Aether. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol analysenrein.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_3$:	Gefunden:
C = 61,93	62,16 %
H = 4,52	4,78 „
N = 18,1	18,4 „.

Silberformazylglyoxalsäuremethylester,

$$\begin{matrix} N_2AgC_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-CO-COOCH_3,$$

fällt als rothbrauner, flockiger, in Aether nicht unlöslicher Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Methylesters in absolutem Alkohol mit sehr wenig Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt.

Ber. für $C_{16}H_{13}AgN_4O_3$:	Gefunden:
Ag = 25,9	25,5 %
N = 13,43	13,40 „.

Weniger explosiv als formazylglyoxalsaures Silber.

Formazylglyoxalsäureäthylester,

$$\begin{matrix} N_2HC_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-CO-COOC_2H_5.$$

Darstellung analog der des Methylesters. Krystallisirt beim Verdunsten des Jodäthyls in rubinrothen, diamantglänzenden Blättchen, aus langsam verdunstenden Benzol in rubinrothen, messbaren Würfeln. Schmelzp. 105°—106°. In Alkohol, Benzol u. s. w. leicht löslich und aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisirbar.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O_3$:	Gefunden:
N = 17,28	17,47 %.

Versuche, die Ester der Formazylglyoxalsäure aus Brenztraubensäureäthern durch Zusatz einer Lösung von Diazobenzol in ätzendem Alkali zu erhalten, führten zu denselben Produkten, welche auch aus Brenztraubensäure selbst entstehen: zu Phenylazoformazyl und Formazylglyoxalsäure. Die Aether der Brenztraubensäure sind also während der Operation verseift worden.

Iso-Formazylglyoxalsäure[1]),

$$\begin{matrix} N_2HC_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle C-CO-COOH,$$

entstand unerwarteter Weise bei dem Versuch, die Formazylglyoxalsäure zu acetyliren:

6 Grm. Chlorzink wurden auf erwärmtem Wasserbad in 30 Grm. Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Erkalten mit 2 Grm. Formazylglyoxalsäure versetzt. Die zunächst rothviolette Farbe der Lösung geht bald in Braunroth über. Die Flüssigkeit wird nun in kleinen Portionen durch kurzes Eintauchen in heisses Wasser eben angewärmt und dann auf Eis gegossen, wobei eine gelbe, flockige Ausscheidung erfolgt. Nach dem Verdünnen und ca. 24 stündigem Stehen in der Kälte wird filtrirt. Ausbeute an Rohprodukt 1,8 Grm.

Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus Benzol, welchem zur Vermeidung theilweiser Rückbildung der rothen Ausgangssubstanz einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt werden, erhält man die Säure in goldgelben, glänzenden, wolligen Nadeln. Sie schmilzt constant bei 158°, bei raschem Erhitzen höher (bis 163°). Benzol und Chloroform löst sie in der Kälte ziemlich, in der Wärme leicht; Alkohol löst besser, Aceton spielend, Ligroïn sehr schwer. Die Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung ist nicht wie bei der Formazylglyoxalsäure rothviolett, sondern grün, wird aber beim Stehen bald violett. Alkalien nehmen die Säure mit orangegelber Farbe auf.

0,1260 Grm. Subst. gaben 0,2795 Grm. CO_2 und 0,0501 Grm. H_2O.
0,1065 Grm. Subst. gaben 18,4 Cm. N bei 20° und 720 Mm. B.

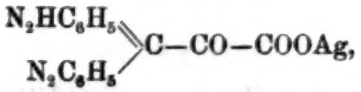
Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O_3$:	Gefunden:
C = 60,81	60,49 %
H = 4,05	4,41 „
N = 18,91	18,70 „.

Wir vermuthen, dass die Säure ein Raumisomeres der Formazylglyoxalsäure ist. Die Rückverwandlung in diese findet statt, wenn man die grüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte etwa 1 Stunde lang im geschlossenen Gefäss stehen lässt. Die alsdann rothviolette Flüssigkeit, auf

[1]) Vgl. unsere Notiz Ber. 27, 151 u. Jagersbacher, das. 28, 1285.

Eis gegossen, scheidet rothe Flocken[1]) eines Produktes aus, das bei 158°—160° schmilzt und aus erkaltendem Benzol in rubinrothen, diamantglänzenden Nadeln vom constanten Schmelzp. 165° krystallisirt, also nichts anderes als Formazylglyoxalsäure ist.

Silbersalz,



dargestellt wie das entsprechende Salz der isomeren Verbindung aus äquimolekularen Mengen Säure, Natron und Silbernitrat. Dunkelbraunes, metallisch glänzendes Pulver.

0,1810 Grm. Substanz gaben 0,0493 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{15}H_{11}AgN_4O_3$:	Gefunden:
Ag = 26,79	27,23 %.

Das Phenylhydrazon der Formazylglyoxalsäure und seine cyclischen Umwandlungsprodukte.

Das Phenylhydrazon haben wir nur als dunkelbraunes Pulver von unscharfem Schmelzpunkt erhalten; für seine Reinheit können wir nicht garantiren. Aequimolekulare, alkoholische Lösungen von Formazylglyoxalsäure und Phenylhydrazin wurden 24 Stunden lang stehen gelassen und dann entweder eingedunstet oder mit Wasser gefällt. Man erhält ein harziges Produkt, das auf Thon erhärtet und nun pulverisirbar ist. Zweckmässiger ist es, die alkoholische Lösung in viel kalte, stark verdünnte Sodalösung zu giessen und die filtrirte[2]) Flüssigkeit anzusäuern; der dabei ausfallende braune Niederschlag wird mit Ammoniak aufgenommen, wieder ausgefällt, gründlich ausgewaschen und auf Thon getrocknet.

Dunkelbraunes Pulver, das aus keinem Lösungsmittel krystallisiren wollte, in Alkohol und Chloroform bereits in der Kälte sehr leicht, spielend in Aceton, nicht ganz so leicht in Benzol und fast gar nicht in Ligroïn löslich.

---

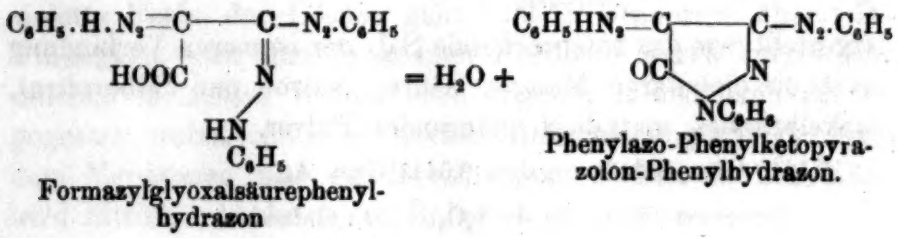
[1]) Im Filtrat scheint eine Sulfosäure zu sein.

[2]) Ein etwaiger Niederschlag ist, da er nur Natriumsalz der Säure enthalten kann, mit Wasser auszuziehen und auch dieser Ertract anzusäuern.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_6O_2$:	Gefunden:
N = 21,76	21,89 %.

Aus diesem unerquicklichen Pulver erhält man beim Kochen mit Eisessig zwei prächtig gefärbte und leicht krystallisirende, durch Alkalien unschwer trennbare Substanzen, deren Bildungsweise durch folgende Symbole zum Ausdruck gebracht wird:

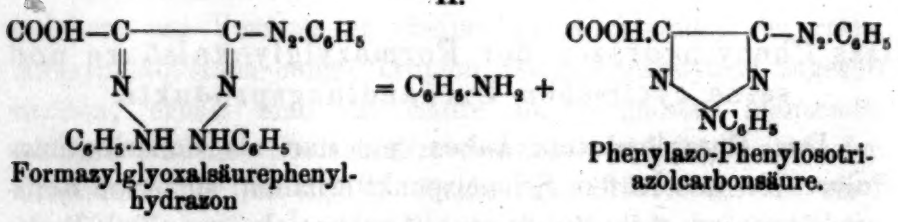
I.



Formazylglyoxalsäurephenylhydrazon

Phenylazo-Phenylketopyrazolon-Phenylhydrazon.

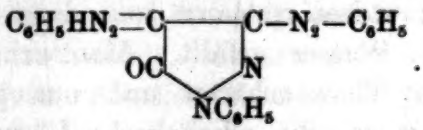
II.



Formazylglyoxalsäurephenylhydrazon

Phenylazo-Phenylosotriazolcarbonsäure.

Phenylazo-Phenylketopyrazolon-Phenylhydrazon,



Das Phenylhydrazon der Formazylglyoxalsäure wird in kleinen Portionen so lange in Reagensröhren mit kochendem Eisessig behandelt, bis deutliche Aufhellung der zuvor dunkel rothbraunen Lösung bemerkbar ist. Wasser fällt alsdann ein braun- bis rothgelbes, krystallinisches Produkt, welches mit kaltem verdünnten Ammoniak in die zwei oben formulirten Ringsysteme zerlegt werden kann. Das Pyrazolderivat bleibt auf dem Filter, der Osotriazolfarbstoff findet sich in der Lösung.

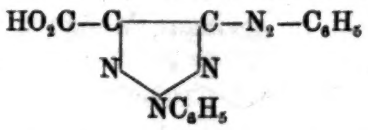
Ersteres ist durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, Benzol oder noch besser Eisessig leicht zu reinigen.

Diamantglänzende, ponceaurothe Nadeln vom Schmelzp. 216°—217°, in kochendem Eisessig und besonders Chloroform

sehr leicht, erheblich weniger in Aether, Benzol und Alkohol (roth), äusserst schwer in Ligroïn (gelb) löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit braunvioletter Farbe auf.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_6O$:	Gefunden:
C = 68,47	68,10 %
H = 4,35	5,00 „
N = 22,80	23,0 „.

Phenylazo-Phenylosotriazolcarbonsäure,



Fällt beim Ansäuern des ammoniakalischen Extracts des eben besprochenen Körpers als gelber körniger Niederschlag aus, und wird zum Zweck der Analyse aus siedendem Alkohol oder wasserhaltigem Eisessig umkrystallisirt.

Intensiv glänzende, hell orangegelbe Blättchen, schmilzt bei 195°—196° und ist in den üblichen Mitteln (ausser Ligroïn und Wasser) leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit brandrother Farbe auf. Leicht in Alkalien und Ammoniak löslich.

Berechnet für $C_{15}H_{11}N_5O_2$:	Gefunden:
C = 61,43	61,71 %
H = 3,75	—
N = 23,9	24,2 „

Silbersalz, $C_{15}H_{10}AgN_5O_2$. Gelber gelatinöser Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird. Verpufft beim Erwärmen, wurde daher nach Thiele-Volhard[1]) mit Schwefelammon zersetzt.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 27,0	26,6 %.

Baryumsalz, aus verdünnter Lösung nicht sofort ausfallend krystallisirt in gelben krystallinischen Wärzchen.

Bleisalz, gelbe Flocken, in kaltem Wasser kaum, in kochendem sehr schwer löslich.

Kupfersalz, graugrüne Flocken, beim Erhitzen krystallinisch werdend.

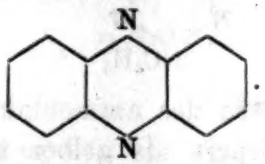
---

[1]) Ann. Chem. 270, 19.

Mercurisalz, erscheint in verdünnter Lösung zunächst nur als Trübung, in concentrirter als gelber, in kochendem Wasser klar löslicher Niederschlag.

Zinksalz, gelbe Flocken, auch beim Kochen nicht merkbar löslich.

Kocht man Formazylglyoxalsäure längere Zeit (bis die violette Farbe in Braun übergegangen ist) mit concentrirter Salzsäure, so entsteht in geringer Menge u. A. Phenazin,



Die mit Wasser verdünnte und mit Soda alkalisirte Flüssigkeit gab dasselbe zugleich mit Anilin an einen hindurchgeleiteten Wasserdampfstrom ab. Es ging in hellgelben Nadeln über, schmolz nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser constant bei 171°—172°, sublimirte leicht und zeigte auch im Uebrigen alle Eigenschaften des reinen Phenazins.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2$:	Gefunden:
N = 15,55	15,81 %

Ueberführung der Formazylglyoxalsäure in Phenylazoformazyl,

$$\begin{matrix} N_2HC_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CO.COOH + C_6H_5N_2OH$$

$$= \begin{matrix} N_2HC_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!N_2C_6H_5 + COOH\!-\!COOH.$$

Die Lösung von 5 Grm. Formazylcarbonsäure (1 Mol.) in 3 Grm. Kali (3 Mol.) + 30 Grm. Wasser wurde unter starker Abkühlung und unter fleissigem Umrühren langsam mit einer aus 1 Grm. Anilin (1 Mol.) hergestellten und dann in 3 Grm. Kali (3 Mol.) eingetragenen Diazobenzollösung versetzt. Unter Entwicklung von Gas und schwachem Isonitrilgeruch scheidet die bordeauxrothe Lösung einen flockigen Niederschlag ab, welcher sich nach wiederholter Krystallisation aus siedendem Alkohol als reines Phenylazoformazyl (Schmelzp. 162°) erwies.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel etwas unveränderte Säure aus; im Filtrat derselben liess sich die bei dem Process gebildete Oxalsäure mittelst Natriumacetat und Chlorcalcium nachweisen.

Brenztraubensäurephenylhydrazon und Diazobenzol wirken aufeinander ein im Sinne der Gleichung:

$$CH_3-C(=N_2HC_6H_5)-COOH + C_6H_5N_2OH = CH_3-C(=N_2HC_6H_5)-N_2-C_6H_5 + CO_2 + H_2O$$

Unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht Methylformazyl. Man arbeitet zweckmässig folgendermaassen:

Eine aus 2,25 Grm. Anilin, 1,66 Grm. Natriumnitrit, 6 Grm. concentrirter Salzsäure und etwas Wasser hergestellte Diazoniumlösung wird in eine Lauge aus 11 Grm. Kali und 110 Grm. Wasser unter starker Kühlung eingerührt und diese Flüssigkeit sofort langsam und unter starkem Rühren in eine höchstens -4^0 warme Lösung von 8,6 Grm. Phenylhydrazonbrenztraubensäure in 8 Grm. Kali und 80 Grm. Wasser eingegossen. Folgt man der Vorschrift genau, so fällt der weitaus grösste Theil des Methylformazyls als orangerother Niederschlag aus; mit Eiswasser gründlich ausgewaschen, schmilzt es bei 105^0—110^0, ist also schon ziemlich rein (5,1 Grm.); aus dem alkalischen Filtrat ist nur sehr wenig mittelst Aether zu gewinnen; unveränderte Phenylhydrazonbrenztraubensäure[1]) fällt beim Ansäuern aus.

Man reinigt das

Methylformazyl,

$$(N_2HC_6H_5)(N_2C_6H_5)C{=}CH_3$$

durch Krystallisation aus kochendem verdünnten Alkohol. Glänzende, lange, hell-orange gefärbte Nadeln mit bläulichem Schimmer. Schmelp. 120^0—121^0. In warmem Alkohol sehr leicht, in kaltem erheblich weniger, in Benzol, Chloroform und Aceton auch in der Kälte spielend, sehr schwer in Ligroïn

[1]) Um diese ganz auszunutzen, dürfte es sich im Wiederholungsfall empfehlen, die doppelte Menge Diazobenzol anzuwenden.

löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit grünstichig blauer, auf Zusatz von wenig Wasser in Roth umschlagender Farbe auf. Es ist schwach basisch und sehr schwach sauer. Die alkoholische Lösung wird durch Natron tief dunkelroth gefärbt (Salzbildung), durch Wasser wird fast alles Methylformazyl ausgefällt. Rauchende Salzsäure nimmt es mit dunkelvioletter Farbe auf und scheidet bald violettschwarze Nadeln (Chlorhydrat) ab; mässig starke Säure löst schwierig, da die Salze durch Wasser sehr erheblich hydrolysirt werden.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$:	Gefunden:	
C = 70,59	70,20	70,87 %
H = 5,88	6,39	6,40 „
N = 23,53	23,83	—.

Concentrirtes Silbernitrat erzeugt in der alkoholischen Lösung eine braune Fällung, welche sich bald unter Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt. Methylformazyl scheint überhaupt leicht oxydabel zu sein; in verdünnt alkoholischer Lösung langsamer Verdunstung an der Luft überlassen, zersetzte sich eine Probe im Verlauf mehrerer Tage vollständig unter Hinterlassung einer braunrothen, harzigen, stark nach Acetamid riechenden Masse.

Methylacetessigsäure und Diazobenzol,

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + 2(C_6H_5N_2OH)$$

$$= CH_3COOH + \begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \diagdown \\ \\ \diagup \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix} \!\!> C-CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

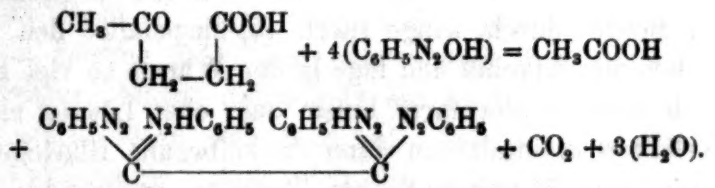
Es gelang uns nicht, das Methylformazyl in diesem Fall ganz rein darzustellen; gleichwohl zweifeln wir nicht, dass wir dasselbe in Händen hatten:

7,2 Grm. Methylacetessigester wurden durch 24 stündiges Stehenlassen mit 3 Grm. Kali und 112 Grm. Wasser verseift, filtrirt und einer stark gekühlten Diazotatlösung (9,4 Grm. Anilin, 7 Grm. Nitrit, 12 Grm. Salzsäure, 50 Grm. Aetzkali, 500 Grm. Wasser) hinzugefügt. Das sich ausscheidende braunrothe Harz, das zum Theil herausgefischt, zum Theil filtrirt wurde, knetete man gründlich mit Eisstücken durch. Es wurde dann getrocknet, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in

Eiswasser gegossen. Die dadurch niedergeschlagenen braunrothen Flocken wurden nochmals in derselben Weise gereinigt, dann mit Benzol extrahirt und die Lösung (nach dem Einengen) mit Ligroïn gefällt. Wenn man wiederum mit Benzol aufnimmt und dann mit wenig Ligroïn amorphe, schwarzbraune Verunreinigungen entfernt, fallen bei Zusatz von mehr Ligroïn braunrothe, harzfreie Nädelchen aus, welche bei etwa 100° schmelzen. Die fractionirte Behandlung mit Ligroïn muss eventuell öfters wiederholt werden. Die schliesslich erhaltenen Krystalle konnten wegen Substanzmangel nicht weiter gereinigt werden, aber ihr gesammtes Verhalten (gegen concentrirte Schwefelsäure, Alkalien, Säuren, Sibernitrat) macht es sehr wahrscheinlich, dass sie nicht ganz reines Methylformazyl darstellen.

Levulinsäure und Diazobenzol

setzen sich um unter Bildung von Diformazyl, Essigsäure und Kohlensäure:



$$\begin{array}{l} CH_3-CO \quad COOH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-CH_2 \end{array} + 4(C_6H_5N_2OH) = CH_3COOH$$

$$+ \begin{array}{l} C_6H_5N_2 \;\; N_2HC_6H_5 \;\; C_6H_5HN_2 \;\; N_2C_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown\!\!\!\diagup \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\!\!\!\diagup \\ \quad\;\; C \text{———————————} C \end{array} + CO_2 + 3(H_2O).$$

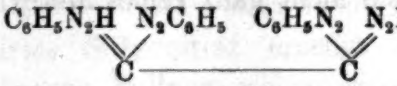
Die Lösung von 11,6 Grm. Levulinsäure (1 Mol.) in 22,5 Grm. Kali (4 Mol.) +255 Grm. Wasser wird unter sorgfältiger Eiskühlung und andauerndem Rühren mit der aus 9,3 Grm. Anilin (1 Mol.) 6,9 Grm. Nitrit, 22,6 Grm. Salzsäure, 22,5 Grm. Kali (4 Mol.) und 225 Grm. Wasser hergestellten Diazotatlösung vermischt. Die anfangs weinrothe Flüssigkeit trübt sich bald und scheidet unter lebhafter Gasentwicklung, indem zugleich ein eigenartiger Geruch auftritt, das Diformazyl in Gestalt eines dunkelrothbraunen Niederschlags aus, welcher nach viertel- bis halbstündigem Stehen abgesaugt wird[1]) (9 Grm.). Etwas günstigere Ausbeute wurde durch Reduction der Alkalimenge auf je $2^1/_2$ Mol. erzielt.[2]) Zum Nachweis der Essigsäure diente

[1]) Das Filtrat liefert beim Ansäuern 2 Grm. eines gelben (sauren) Körpers, der nicht untersucht wurde.

[2]) Bei Anwendung von $1^1/_2$ Mol. Kali scheint die Reaction in anderen Bahnen zu verlaufen.

ein besonderer Versuch, bei welchem das Anilin nicht in salzsaurer, sondern in schwefelsaurer Lösung diazotirt wurde: man entzog der sauren, von der (in der Fussnote erwähnten) gelben Fällung abfiltrirten Flüssigkeit die Essigsäure durch Destillation, befreite sie von Phenol, indem man letzteres aus sodaalkalischer Lösung mit Dampf entfernte, neutralisirte das nun nach dem Zusatz überschüssiger Schwefelsäure Uebergehende mit reinstem Natron und brachte das Destillat auf dem Wasserbad zur Trockne. Im Rückstand liess sich Natriumacetat mit aller Schärfe nachweisen.

Diformazyl,



Das rohe Diformazyl — ein braunes, harzfreies, sehr feines Pulver — ist direct wegen der Neigung zum Verharzen schwer zur Krystallisation zu bringen. Man schüttle es mit wenig warmem Benzol durch, sauge rasch ab, suspendire den Rückstand in heissem Alkohol und füge in der Wärme so viel Benzol oder noch besser Chloroform hinzu, dass eben Lösung eintritt; beim Erkalten krystallisiren dann dunkelbraune Blättchen von prächtiger, von Messinggelb bis Tiefgrün variirender Oberflächenfarbe aus. Nach ein- bis zweimaliger Krystallisation ist das Diformazyl rein. Die Ausbeute beträgt kaum 10% der Levulinsäure, da die Hauptmenge des Reactionsproduktes im Benzolextract verbleibt.[1])

Grünlich braune, diamantglänzende Blättchen, öfters dem Methylviolett ähnlich; in organischen Mitteln mit tiefrother Farbe löslich und von rothem Strich. Schmilzt bei 226° unter Zersetzung. Benzol und Chloroform nehmen es sehr leicht, heisser Alkohol mässig leicht, kalter Alkohol schwer und Ligroïn fast garnicht auf. Charakteristisch ist die intensive, rein indigoblaue Farbe, welche das Diformazyl concentrirter Schwefelsäure ertheilt. Die Analyse ist mit Vorsicht auszu-

[1]) Dieser hinterlässt ein schwarzes, fadenziehendes Harz. Man kann übrigens das rohe Diformazyl gut mittelst des Sulfats oder Hydrochlorids reinigen (s. später).

führen, da die Krystalle sich plötzlich und sehr heftig zersetzen.

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_8$:		Gefunden:	
C = 69,95	69,57	70,0	%
H = 4,93	5,31	5,00	„
N = 25,11	24,9	25,0	„ .

Salze des Diformazyls.

Diformazyl ist eine starke Base, deren Salze in reinem Wasser leicht, in säurehaltigem dagegen (in der Kälte) äusserst schwer löslich sind.

Das Sulfat $C_{26}H_{22}N_8$, H_2SO_4. Versetzt man die blaue Lösung des Diformazyls in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser, so geht die Farbe in Hellbraun über und nach einiger Zeit krystallisirt das Sufat in feinen, rothen, kreuzweis gruppirten Nädelchen; oder der Farbenumschlag findet in concentrirterer Lösung statt und das Salz krystallisirt sogleich aus. Bequemer erhält man es folgendermaassen: man übergiesst die Base mit stark verdünntem Alkohol, wobei nur sehr wenig in Lösung geht, und setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu; dabei geht die Farbe in Roth über und die Krystalle lösen sich bald auf. Bei weiterem Hinzufügen von Schwefelsäure erfüllt sich die Flüssigkeit mit glänzend rothen Krystallflittern, welche sich (bei nicht zu grossem Säureüberschuss) beim Erwärmen auflösen; beim Erkalten krystallisirt das Salz in grossen, rothen, prächtig goldgrün schillernden Blättchen aus. Es zersetzt sich bei 232°; der Schmelzprocess beginnt bereits bei 116° und geht ganz allmählich zu Ende. Leicht löslich in Wasser mit hell himbeerrother Farbe, scheidet sich auf Zusatz auch nur weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure fast vollständig aus, geht aber beim Kochen leicht wieder in Lösung. Chloroform und besonders Alkohol nehmen es leicht auf und setzen es in prächtigen Kryställchen wieder ab. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in säurehaltigem Wasser und wegen seines ausgeprägten Krystallisationsvermögens eignet sich das Salz zur Reinigung des rohen Diformazyls (s. oben).

Ber. für $C_{26}H_{22}N_8$, H_2SO_4:		Gefunden:	
N = 20,59	21,00	21,00	%
H_2SO_4 = 18,00	17,40	—	.

Das Hydrochlorat $C_{26}H_{22}N_8$, HCl, analog dem Sulfat darstellbar, ist diesem in allen Beziehungen sehr ähnlich, besonders auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Ein Tropfen verdünnter Sazsäure scheidet es aus wässriger Lösung so vollständig ab, dass das Filtrat nur mehr schwach gelblich gefärbt ist. Es zersetzt sich bei 248°, beginnt aber bereits viel früher in den flüssigen Zustand überzugehen.

Ber. für $C_{26}H_{22}N_8$, HCl:	Gefunden:	
HCl = 7,56	7,31	—
N = 23,21	23,32	23,57 %.

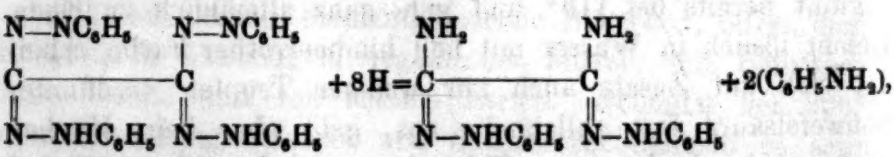
Neben diesem Salz scheint noch ein dunkler roth gefärbtes zu existiren, vielleicht das dem Sulfat entsprechende Hydrochlorat, welches auf 1 Mol. Basis 2 Mol. Säure enthält.

Auch das Nitrat ist (in der Kälte) leicht abscheidbar.

Das Acetat bildete sich, als 1 Grm. Diformazyl messerspitzenweise im Reagenzglas unter Zugabe eines Körnchens Chlorzink mit Essigsäureanhydrid eben aufgekocht und dann in Wasser gegossen wurde. Die aus der rothen Lösung allmählich ausfallende grobkrystallinische Masse — in organischen Mitteln ziemlich schwer löslich — erscheint aus Eisessig in rothen, innerhalb der Lösung goldig schimmernden Blättchen; je nach der Erhitzungsart zersetzt sie sich innerhalb 275° bis 282°. Alkalien bewirken bereits in der Kälte momentan die Rückbildung von Diformazyl.

Die

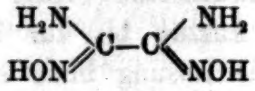
Reduction des Diformazyls zum Diamidrazon,



vollzieht sich, wenn in die Lösung des Diformazyls in alkoholischem Ammoniak unter guter Kühlung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird, bis die anfangs tiefdunkelrothe Farbe in helles Rothbraun umgeschlagen ist. Man giesst in Wasser, saugt die fast harzfreie, dunkelbraune Ausscheidung nach einiger Zeit ab und nimmt sie nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol auf. Nach kurzem Stehen scheiden sich geringe Mengen gelblicher Warzen ab, deren grösster Theil sich auf der nach

dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibenden Harzschicht abgelagert findet. Man liest sie mechanisch aus und krystallisirt sie einige Male aus kochendem Alkohol um.

Silberweisse, atlasglänzende, bei 226° schmelzende und mit alkoholischem Kali oder Ammon sich weinroth färbende Nadeln, in jeder Beziehung identisch mit dem zuerst von Senf[1]) aus Phenylhydrazin und Cyan erhaltenen Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin), ferner identisch mit dem von Bamberger und de Gruyter[2]) aus Rubeanwasserstoff und auch aus Cyanamidoxim



dargestellten Hydrazon.

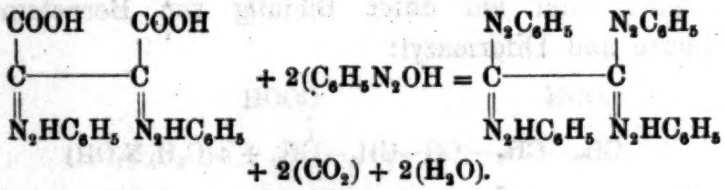
Neben dem Diamidrazon entsteht Anilin; es wurde durch Dampfdestillation gereinigt und in üblicher Weise erkannt.

Als 2 Grm. Diformazyl mit 1,2 Grm. Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt wurden, trat nach einiger Zeit plötzlich eine heftige, anscheinend mit Entwicklung von Benzoldämpfen verbundene Reaction ein. Als das überschüssige Phenylhydrazin durch Dampf entfernt war, schieden sich aus der filtrirten hellgelben Lösung gelbliche Krystallflocken einer Substanz ab, welche nach zweimaliger Krystallisation aus Benzol weisse Flittern bildete und constant bei 140° schmolz. Die Menge war so gering, dass auf die Untersuchung des Körpers verzichtet wurde.

Die Reaction zwischen

Dioxyweinsäureosazon und Diazobenzol

führt ebenfalls zur Bildung von Diformazyl:



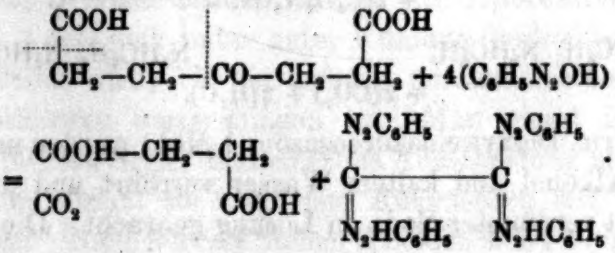
Grm. Dioxyweinsäureosazon (1 Mol.) wurden mit wenigen Tropfen Alkohol und kaltem Wasser verrührt und durch Verreiben mit verdünnter Soda in Lösung gebracht. Die nöthigen-

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 535. [2]) Ber. 26, 2388.

falls zu filtrirende Flüssigkeit, unter Eiskühlung mit einer aus 1,2 Grm. Anilin (1 Mol.), 4 Grm. concentrirter Salzsäure, 0,9 Grm. Nitrit, 2,1 Grm. Kali (3 Mol.) und 21 Grm. Wasser bereiteten Diazotatlösung vermischt, färbt sich hellbraun und setzt unter mässiger Gasentwicklung einen braunen Niederschlag ab, der jedoch nicht — auch nicht unter Zuhülfenahme der Salze — zur Krystallisation gebracht werden konnte. Aus diesem Grunde wurde die alkalische Reactionsflüssigkeit (bei einem zweiten Versuch) direct zweimal mit viel Aether durchgeschüttelt und der schwarzrothe (vorher filtrirte und mit Chlorcalcium getrocknete) Auszug bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; die Lösung blieb in einer flachen Schale freiwilliger Verdunstung überlassen. Hierbei ist zu beachten, dass der Aether nicht vollständig verdampft, sondern zuvor abgegossen wird, andernfalls tritt totale Verharzung ein. Verfährt man in dieser Weise, so findet man den Boden des Gefässes mit einer körnigen Krystallmasse bedeckt, welche sich nach dem Trocknen durch ihr Aussehen — insbesondere durch die grüne Oberflächenfarbe — als Diformazyl verräth. Die sehr geringe Ausbeute kann durch Vermehrung des Diazobenzols auf 2 Mol. etwas (bis 5 % des Osazons) gesteigert werden. Das rohe Diformazyl liess sich — zunächst in Form des Sulfats abgeschieden — durch Krystallisation aus Alkohol-Chloroform leicht in analysenreinen Zustand bringen. Es wurde durch Schmelzpunkt und Reactionen sicher identificirt.

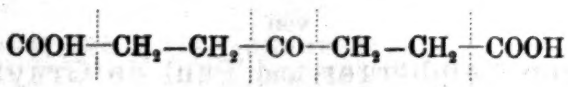
Ber. für $C_{26}H_{22}N_8$, H_2SO_4:	Gefunden:
N = 20,59	20,74 %.

Hydrochelidonsäure (Acetondiessigsäure) und Diazobenzol [1]) wirken aufeinander ein unter Bildung von Bernsteinsäure, Kohlensäure und Diformazyl:



[1]) Nach Versuchen von Hrn. Kuhlemann.

Es findet also „asymmetrische", nicht „symmetrische" Spaltung statt, denn unter der Annahme letzterer hätte sich neben Diformazyl lediglich Kohlensäure



nicht aber zugleich Bernsteinsäure bilden dürfen.

Eine aus 18,6 Grm. Anilin (2 Mol.) hergestellte, alkalische Diazolösung wird unter fleissigem Rühren und guter Kühlung einer Lösung von 17,6 Grm. Hydrochelidonsäure (1 Mol.) in 22,4 Grm. Kali (4 Mol.) und 240 Grm. Wasser hinzugefügt. Lebhafte, unter Gasentwicklung und Abscheidung eines schaumigen, höchst voluminösen Niederschlages sich vollziehende Reaction. Man saugt nach einigen Minuten ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet das dunkelrothe, kleinkrystallinische Pulver auf Thon (22—25 Grm.); aus dem Filtrat fällt auf Säurezusatz ein hellbrauner, amorpher Körper (4—6 Grm.), der nicht analysenrein erhalten werden konnte.

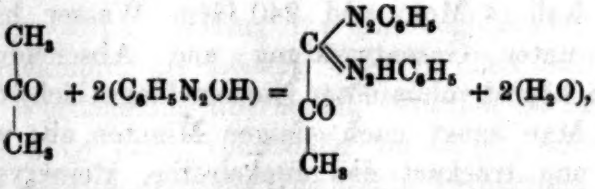
Das rohe Diformazyl wurde, wie vorher mitgetheilt, zunächst durch Extraction mit ungenügenden Mengen warmen Benzols von Beimengungen befreit und dann aus Alkohol-Chloroform umkrystallisirt. Seine Eigenschaften entsprachen in allen Beziehungen den obigen Angaben. An analysenreinem Material liessen sich nicht mehr als 3—4 Grm. isoliren.

Ueber Formazylmethylketon;

von

Eugen Bamberger und Paul de Gruyter.

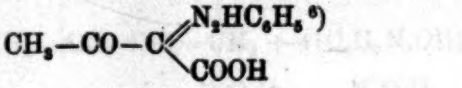
Die Untersuchungen über diesen Körper, welcher von Bamberger und Wulz[1]) gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzol auf Aceton entdeckt wurde:



sind, was die allgemeinen Ergebnisse betrifft, schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit den Herren Wulz[1]), Lorenzen[2]) und de Gruyter[3]) mitgetheilt worden. Im Folgenden sollen die experimentellen Einzelheiten nachgetragen werden, welche bisher nur in Dissertationen veröffentlicht worden sind; die Betheiligung von Herrn Dr. Lorenzen an den nachfolgend beschriebenen Versuchen ist aus den kurzen Publicationen in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft ersichtlich.

Formazylmethylketon,

entsteht aus Aceton und Diazobenzol[1]), als Nebenprodukt[4]) bei der Darstellung des Brenztraubenaldehydphenylhydrazons $CH_3—CO—CH:N_2HC_6H_5$, aus letzterem und alkalischem Diazobenzol[5]), aus der sogenannten „Phenylazoacetessigsäure"



---

[1]) Ber. 24, 2793. [2]) Das. 25, 3545. [3]) Das. 26, 2783.

[4]) Das. 24, 3260. Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass nicht nur 2—3 %, sondern sogar 8—9 % Formazylmethylketon neben dem nach Japp u. Klingemann dargestellten Aldehydrazon entstehen. B.

[5]) Ber. 24, 3263. [6]) Das. 25, 3209.

oder auch direct aus Acetessigsäure und Diazobenzol.[1]) Den nämlichen Körper erhielt Claisen[2]) aus Acetylaceton und Diazobenzol.

Darstellung aus Phenylazoacetessigsäure und Diazobenzol[3]),

$$CH_3-CO-\underset{\|}{\overset{N_2HC_6H_5}{C}}-COOH + C_6H_5N_2OH = CH_3-CO-\underset{\|}{\overset{N_2HC_6H_5}{C}}-N_2C_6H_5 + CO_2 + H_2O$$

0,93 Grm. Anilin werden diazotirt und in eine eisgekühlte Lösung von 3,6 Grm. wasserfreiem Natriumcarbonat eingetragen. Giesst man diese Diazolösung bei 0° zu 2 Grm., in verdünnter Soda befindlicher Phenylazoacetessigsäure, so scheidet sich ein rother, harziger, theilweis an der Oberfläche schwimmender Niederschlag ab, welcher sich in einigen Minuten in krystallinische, metallisch glänzende Flocken verwandelt. Nach viertelstündigem Stehen in Eis werden dieselben abfiltrirt (1,95 Grm.) und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Rothe Nadeln, Schmelzp. 134°—135°.

0,1460 Grm. Substanz gaben 27,6 Ccm. N bei 14° u. 724,5 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O$:	Gefunden:
N = 21,05	21,17 %.

Am empfehlenswerthesten ist die

Darstellung aus Brenztraubenaldehydphenylhydrazon und Diazobenzol,

$$CH_3-CO-CH:N_2HC_6H_5 + C_6H_5N_2OH = CH_3.CO.\underset{\|}{\overset{N_2HC_6H_5}{C}}-N_2C_6H_5 + H_2O$$

Die auf 0° abgekühlte Lösung von 81 Grm. rohem Brenztraubenaldehydrazon — man benutze das nach Japp und Klingemann[4]) dargestellte und nicht weiter gereinigte Produkt der Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigsäure — in 1500 Grm. Sprit wird mit einer aus 46,5 Grm. Anilin bereiteten, concentrirten Diazoniumchloridlösung vermischt und dann unter lebhaftem Rühren in die eisgekühlte Lösung von 250 Grm. Krystallsoda in 3—4 Liter Wasser gegossen. Die zunächst

[1]) Ber. 25, 3545. [2]) Das. 25, 747.
[3]) Vgl. Wheelwright, Dissert., München 1893, S. 49.
[4]) Ann. Chem. 247, 217; s. auch Ber. 25, 3545.

harzige, am Glasstab und der Gefässwandung festklebende Ausscheidung wird im Verlauf weniger Minuten hart und krystallinisch und kann nun bequem abgesaugt werden. Sie wird mit Eiswasser gewaschen und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält 95 Grm. chemisch reines Formazylmethylketon.

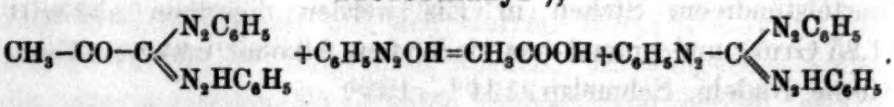
Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Phenol = 16,8 Grm.

0,2636 Grm. gaben 0,46° Depression. $M = 252$.
0,5539 Grm. gaben 0,97° „ $M = 251$. M ber. = 266.

Bequemer, aber weniger ausgiebig ist die an anderer Stelle angegebene Methode der directen Kupplung der Acetessigsäure mit Diazobenzol.[1])

Umwandlung von Formazylmethylketon in Phenylazoformazyl[2]),



Das aus 1,74 Grm. Anilin in schwefelsaurer Lösung hergestellte Diazoniumsalz wurde in 160 Grm. 10procent. Kalilauge eingetragen und dann unter lebhaftem Umrühren bei 0° der gut gekühlten Lösung von 5 Grm. Formazylmethylketon in einem Liter absoluten Alkohol hinzugefügt. Auf Zusatz von viel Wasser fällt ein braunrother Niederschlag aus (4 Grm.), welchem durch öfters wiederholte fractionirte Krystallisation aus kochendem Alkohol nicht mehr als 0,6 Grm. reines Phenylazoformazyl — schwarzrothe atlasglänzende Blättchen — entzogen werden konnten. Es wurde durch den Schmelzp. von 162° und die charakteristische grünblaue Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung identificirt. Die Mutterlaugen ergaben 3,1 Grm. unverändertes Formazylmethylketon.

Zum Nachweis der Essigsäure engte man das alkoholisch-wässrige Filtrat ein, um es dann nach dem Uebersäuern mit Schwefelsäure der Dampfdestillation zu unterwerfen. Das Condensat wurde mit reinstem Natron neutralisirt, zur Trockne gebracht und im Rückstand das Natriumacetat mit aller Schärfe nachgewiesen (Bildung von Essigäther, Kakodyloxyd, Röthung

[1]) Ber. 25, 3545. [2]) Das. S. 3539.

mit Ferrichlorid). Ein Theil desselben wurde in das Silbersalz verwandelt und dieses, nachdem es aus kochendem Wasser umkrystallisirt war, analysirt.

0,1912 Grm. Substanz gaben 0,1237 Grm. Ag.

Berechnet für CH_3COOAg:	Gefunden:
Ag = 64,67	64,69 %

Metallsalze des Formazylmethylketons.[1])

Das Natriumsalz scheidet sich in hochrothen Prismen aus, wenn man der heissen, absolut alkoholischen Lösung von Formazylmethylketon die berechnete Menge Natriumäthylat hinzufügt und erkalten lässt. Durch Wasser wird es hydrolytisch zerlegt. Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Alkohol.

0,6508 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, verloren 0,0879 Grm.
0,206 Grm. Substanz gaben 0,0509 Grm. Na_2SO_4.
0,1221 Grm. Substanz gaben 21,7 Ccm. N bei 10° und 699 Mm. B.

Ber. für $CH_3.CO-C(N_2C_6H_5)(N_2NaC_6H_5) + C_2H_5OH$:	Gefunden:
C_2H_6O = 13,77	13,50 %
Na = 7,98	8,00 „
N = 19,44	19,55 „.

Das in gleicher Weise herstellbare Kaliumsalz hat ähnliche Eigenschaften.

Das Silbersalz fällt als schwarzes Pulver mit grünem Metallschimmer aus, wenn man dem Gemisch alkoholischer Lösungen von Formazylmethylketon (0,3 Grm.) und Silbernitrat (0,192 Grm.) tropfenweis ganz verdünntes Ammoniak hinzufügt. Es wurde mit Alkohol, Wasser und Aether gewaschen und im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht.

I. 0,1795 Grm. Substanz gaben 0,052 Grm. Ag.
II. 0,1464 Grm. Substanz gaben 19,4 Ccm. N bei 7° u. 724 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_4Ag$:	Gefunden:
Ag = 28,95	28,96 %
N = 15,02	15,38 „.

Acetylformazylmethylketon

haben wir nur einmal erhalten; die Acetylirung ist in diesem Fall (wie sehr häufig bei Formazylkörpern) eine äusserst subtile

[1]) Ber. 25, 3545.

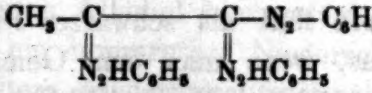
Operation. 0,25 Grm. des Ketons wurde in 1 Grm. Essigsäureanhydrid gelöst, mit 0,15 Grm. Chlorzink versetzt und die Mischung wenige Secunden in kochendes Wasser getaucht. Sie ist erst roth, dann blau und wird in diesem Moment auf Schnee gegossen, wobei das Acetylderivat neben unverändertem Ausgangsmaterial in gelben Flocken ausfällt; erwärmt man zu lange, so schlägt die blaue Farbe in Braun um und die Operation ist misslungen. Man trennt die gelben Partien mechanisch, trocknet sie auf Thon und krystallisirt sie aus siedendem Ligroïn um, das sie beim Erkalten in bernsteingelben, durchsichtigen Prismen abscheidet. Ob der ihnen eigene Schmelzpunkt von 102° bei weiterem Umkrystallisiren steigt, konnten wir wegen Materialmangel nicht feststellen. Erwärmt man die gelben Prismen mit Kali, so kehrt die rothe Farbe des Formazylmethylketons zurück.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formazylmethylketon[1])

führt — je nach der Versuchsanordnung — zu vier verschiedenen Substanzen.

Das normale Reactionsprodukt

Formazylmethylketon-Phenylhydrazon,



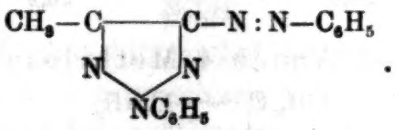
scheidet sich im Verlauf weniger Secunden aus, wenn die Lösung des Ketons (2,6 Grm.) in Eisessig (20 Ccm.) unter mässiger Kühlung mit essigsaurem Phenylhydrazin (1,1 Grm.) vermischt wird. Das nach etwa 3 Minuten als dicker Brei bronzeglänzender Flitterchen gefällte Hydrazon wird abgesaugt, in Chloroform gelöst und mit heissem Alkohol versetzt; nach dem Einengen krystallisiren beim Erkalten herrliche, diamant- oder pechglänzende schwarze Nadeln mit dunkel stahlblauem, metallischem Reflex. In Eisessig, Benzol, Alkohol, Aether schwer, leicht in Chloroform mit dunkelrother, fast schwarzer Farbe löslich. Schmelzpunkt 165°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit tiefblauer Farbe auf.

[1]) Ber. 25, 3542.

I. 0,1800 Grm. Subst. gaben 0,4691 Grm. CO_2 u. 0,0948 Grm. H_2O.
II. 0,1254 Grm. Subst. gaben 27,5 Cm. N bei 19° und 718 Mm. B.

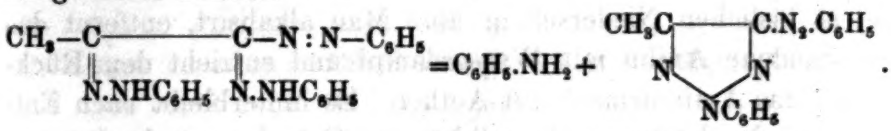
Berechnet für $C_{21}H_{20}N_6$:	Gefunden:
C = 70,8	71,07 %
H = 5,6	5,85 „
N = 23,6	23,7 „.

1-Phenyl-3-Phenylazo-4-Methylosotriazol,



Verweilt das eben besprochene, zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit geschmolzene Hydrazon einige Zeit in dem auf 170°—180° erhitzten Bade, so hellt sich die Schmelze allmählich auf, wird schliesslich bordeauxfarbig und erstarrt zu gelbrothen, sich gegen 110° verflüssigenden Krystallen.

Eine Wiederholung des Versuchs in grösserem Maassstab zeigte, dass es sich um einen unter Anilinaustritt erfolgenden Ringschluss handelt.



Das Anilin kann der erkalteten Schmelze durch einen Dampfstrom entzogen werden; der Triazolfarbstoff bleibt zurück.

Viel einfacher und eleganter lässt sich der Process verwirklichen, indem man die schwarzrothe, eisessigsaure Lösung des Formazylmethylketon-Phenylhydrazons — oder auch direct die Lösung der Componenten — einige Minuten lang (bei geringen Mengen wenige Secunden) im Kochen erhält; die zu Bordeauxroth aufgehellte Flüssigkeit scheidet auf vorsichtigen Wasserzusatz statt der blauschwarzen Nadeln des Osazons feine, mehrere Centimeter lange, goldgelbe Prismen von prächtigem Seidenglanz ab — chemisch reines Phenylazomethylosotriazol — und in der Lösung hinterbleibt Anilinacetat.

Der Farbstoff schmilzt bei 122° und wird von kochendem Alkohol leicht, schwierig von kaltem aufgenommen; Wasser löst auch bei Siedetemperatur nur spurenweis, Ligroïn ziemlich leicht, Eisessig leicht, Aether und Chloroform spielend. Concentrirte Mineralsäuren — am besten Schwefelsäure —

lösen die Krystalle mit dunkelorangerother Farbe und setzen sie auf Wasserzusatz wieder ab.

I. 0,1114 Grm. Subst. gaben 0,2813 Grm. CO_2 u. 0,0531 Grm. H_2O.
II. 0,1137 Grm. Subst. gaben 28,2 Ccm. N bei 19° und 718 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_5$:	Gefunden:
C = 68,48	68,80 %
H = 4,94	5,30 „
N = 26,6	26,9 „.

1-Phenyl-3-Amido-4-Methylosotriazol[1]),

entsteht bei der Reduction des Azofarbstoffs mit Zinnchlorür neben Anilin.

8 Grm. mit concentrirter Salzsäure verriebenes Phenylazomethylphenylosotriazol werden mit einer Lösung von Zinnchlorür in der nämlichen Säure vermischt. Die sich fast momentan entfärbende Flüssigkeit setzt einen hellen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag ab. Man alkalisirt, entfernt das entstandene Anilin mit Wasserdampf und entzieht dem Rückstand das Aminotriazol mit Aether. Es hinterbleibt nach Entfernung des letzteren als gelbbraunes Oel, das mit kochendem Petroläther bis zur Erschöpfung extrahirt wird. Dunstet man das Lösungsmittel im trocknen Luftstrom ab, so krystallisirt die Base in zu Knollen vereinigten, gelblich weissen Nadeln, welche nochmals aus Petroläther umkrystallisirt rein weiss sind und den constanten Schmelzp. 83,5° zeigen. Ausbeute an ganz reiner Base = 2 Grm. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroïn, kaum in Wasser.

I. 0,1554 Grm. Subst. gaben 0,3526 Grm. CO_2 u. 0,0841 Grm. H_2O.
II. 0,0771 Grm. Subst. gaben 22 Ccm. N bei 15° und 730 Mm. B.

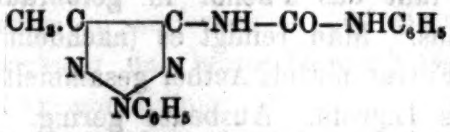
Berechnet für $C_9H_{10}N_4$:	Gefunden:
C = 26,06	61,87 %
H = 5,74	6,01 „
N = 32,18	32,01 „.

Mineralsäuren nehmen die Base leicht auf und setzen sie auf Zusatz von Alkalien in weissen Nadeln wieder ab.

[1]) Vgl. Jagersbacher, Ber. 28, 1286. Weitere Bildungsweisen das. S. 1285 u. 26, 2785.

Ferrichlorid oder Bichromat färbt die sauren Lösungen rothbraun.

Phenyl-Amido-Methylosotriazolyl-Phenylharnstoff,



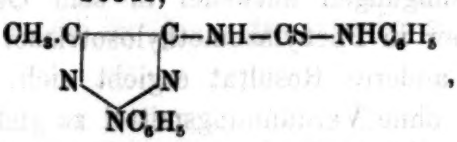
fällt nach dem Mischen ätherischer Lösungen der Triazolbase und des Phenylcyanats sehr schnell als Krystallbrei aus.

Aus erkaltendem Alkohol feine weisse Nadeln vom Schmelzp. 240°. Alkohol, Benzol, Chloroform lösen bei gewöhnlicher Temperatur schwer, Eisessig leicht, Aether und Ligroïn sehr wenig.

0,0888 Grm. Subst. gaben 19,45 Ccm. N bei 19° und 727 Mm. B.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_5O$:	Gefunden:
N = 23,89	24,11 %.

Phenyl-Amido-Methylosotriazolyl-Phenylthioharnstoff,

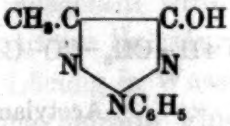


krystallisirt in weissen, glasglänzenden Nadeln aus, wenn man die concentrirt alkoholische Lösung des amidirten Osotriazols mit der berechneten Menge Phenylsenföl einige Minuten lang zum Sieden erhitzt und dann abkühlt; der grösste Theil scheidet sich aus der Mutterlauge aus. Alkohol, Benzol, Aether lösen in der Kälte schwierig, Chloroform sehr leicht. Schmelzp. 195°.

0,0858 Grm. Subst. gaben 17,95 Ccm. N bei 19° und 722 Mm. B.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_5S$:	Gefunden:
N = 22,65	22,78 %.

1-Phenyl-3-Oxy-4-Methylosotriazol,



1 Grm. Phenylamidomethylosotriazol wird in 8—10 Mol. Schwefelsäure (1 : 2) gelöst und bei 0° mit 0,413 Grm. Natriumnitrit versetzt. Die eventuell zu filtrirende Diazoniumlösung,

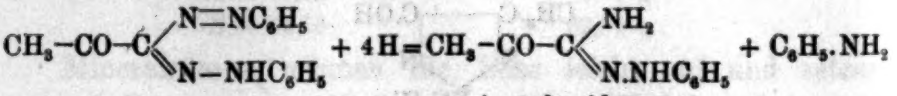
welche mit Phenolaten intensiv kuppelt, wird nach dem Verdünnen mit Wasser zum Sieden erhitzt oder längere Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Unter Stickstoffentwicklung fällt das Phenol in gelbbraunen, recht unreinen Flocken aus. Man reinigt es (nachdem man zuvor den Rest aus dem Filtrat mittels Aether gesammelt hat) durch Krystallisation aus Ligroïn. Ausbeute gering. Gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 140°—142°. Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol lösen schon kalt leicht, Ligroïn schwierig. Natronlauge nimmt die Krystalle unschwer auf, Säuren fällen sie wieder aus.

0,1250 Grm. Subst. gaben 27,1 Ccm. N bei 15° und 732 Mm. B.

Berechnet für $C_9H_9N_3O$:	Gefunden:
N = 24,00	24,38 %.

Wie oben erwähnt, verwandelt sich Formazylmethylketon unter der Einwirkung des Phenylhydrazins je nach den Versuchsbedingungen entweder in sein Osazon (Schmelzp. 165°) oder aber in Phenylazomethylosotriazol (Schmelzp. 122°). Ein wieder anderes Resultat ergiebt sich, wenn man jene zwei Körper ohne Verdünnungsmittel zu gleichen Theilen oder auch in äquimolekularen Mengen auf dem Wasserbad schwach anwärmt. Das Gemisch verflüssigt sich und reagirt plötzlich in so stürmischer Weise, dass Vorsicht erforderlich ist.

Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einem gelbrothen Krystallbrei, welcher durch fractionirte Krystallisation aus heissem Benzol in seine Bestandtheile zerlegt werden kann. Der leichter lösliche erweist sich als das bald zu beschreibende Acetylamidrazon (Schmelzp. 183°), der andere als das Phenylhydrazon des letzteren (Schmelzp. 224°). Das Phenylhydrazin wirkt also unter diesen Umständen als Reductionsmittel auf das Formazylmethylketon:



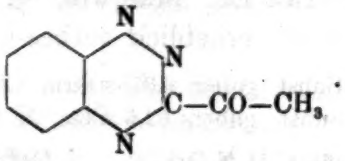
Acetylamidrazon.

Das Acetylamidrazon wird dann durch den Ueberschuss des Phenylhydrazins theilweise in sein Osazon verwandelt. Nachdem das Wesen der Reaction erkannt war, hatte man

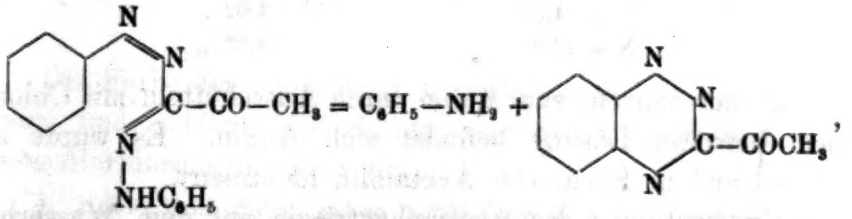
es einigermaassen in seiner Gewalt, die Bildung des einen oder des anderen der zwei Reactionsprodukte zu begünstigen. Erwärmt man äquimolekulare Mengen von Formazylmethylketon und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad — bei beginnender Reaction ist das Gefäss zu entfernen — und giesst sogleich nach beendeter Einwirkung das heisse Gemisch in gekühltes Benzol, so wird die Osazonbildung fast ganz vermieden und man erhält nahezu ausschliesslich das Acetylamidrazon. Wünscht man dagegen das Osazon desselben, so vermehrt man die Menge des Phenylhydrazins und setzt das Erwärmen etwas länger fort. Ueber die Eigenschaften beider Körper s. unten.

Einwirkung von Salzsäure auf Formazylmethylketon.[1])

α-Phentriazyl-Methylketon,



Dieser Körper entsteht im Sinne der Gleichung



wenn man Formazylmethylketon (10 Grm.) in kleinen Portionen mit der 30—40 fachen Menge concentrirter Salzsäure unter fortwährendem Umschwenken über freier Flamme erhitzt. Die violette Farbe der Lösung verschwindet nach wenigen Minuten, um einer schmutzig grünbraunen Platz zu machen. Der schliesslich ganz klare Kolbeninhalt wird sofort in kaltes Wasser gegossen, wodurch ein Theil des Reactionsproduktes in wenig verharztem Zustand ausgefällt wird. Man filtrirt, nimmt den Rückstand in concentrirter Salzsäure auf, filtrirt wieder durch Asbest und lässt die Lösung in Wasser einfliessen; die von einer etwaigen Ausscheidung befreite Flüssigkeit wird, nachdem sie zuvor neutralisirt ist, gemeinsam mit dem früheren Filtrat sehr

[1]) Ber. 25, 3540.

oft — am besten unter Zusatz von Ammonsulfat — mit Chloroform ausgeschüttelt.

Krystallisirt man den Rückstand dieses Extractes aus kochendem Ligroïn um, so schiesst aus der vom Harz durch Filtration befreiten Lösung beim Erkalten das cyclische Keton in goldgelben, glitzernden, constant bei 121,5°—122,5° schmelzenden Nadeln an, welche von concentrirten Mineralsäuren gelöst werden und beim Verdünnen mit der richtig bemessenen Wassermenge wieder ausfallen. Kochendes Wasser nimmt sie ziemlich leicht, kaltes viel weniger auf. Alkohol, Benzol, Eisessig, Aether und besonders Chloroform lösen leicht, Ligroïn in der Kälte sehr schwer, kochend mässig. Ausbeute 1,75 Grm.

Der nämliche Körper entsteht auch, wenn man Formazylmethylketon mit Schwefelsäure (1 Gew.-Th. + 1 Gew.-Th. Wasser) auf dem Wasserbad erwärmt. Man wird — beiläufig bemerkt — die Darstellungsmethode erheblich verbessern können.

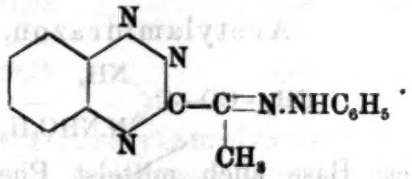
I. 0,1641 Grm. Subst. gaben 0,3755 Grm. CO_2 u. 0,0596 Grm. H_2O.
II. 0,1490 Grm. Subst. gaben 32,6 Ccm. N bei 10° u. 716 Mm. B.

Berechnet für $C_9H_7N_3O$:	Gefunden:
C = 62,44	62,41 %
H = 4,06	4,02 „
N = 24,28	24,66 „.

In der sauren, vom Keton durch Ausschütteln mit Chloroform befreiten Lösung befindet sich Anilin. Es wurde als solches und in Form von Acetanilid identificirt.

Erwärmt man das Acetylphentriazin auf dem Wasserbad mit einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure, so scheiden sich gelbbraune Krystalle ab, welche abgesaugt, mit Säure gewaschen und, nachdem sie mit Natron zersetzt waren, in Aether aufgenommen wurden. Der etwas dunkle Rückstand des Extracts liess sich durch Krystallisation aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle leicht entfärben. Aus erkaltendem Wasser oder Benzol kleine, schief abgeschnittene, kalkspathähnliche Prismen vom Schmelzp. 165°; schwer löslich in kaltem, viel leichter in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Benzol, leichter in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, sehr schwer in Ligroïn löslich. Das Reductionsprodukt wurde bisher nur in geringer Menge dargestellt und ist nicht eingehender untersucht worden.

Phenylhydrazon des α-Phentriazyl-Methylketons



Erwärmt man die Lösung von 0,45 Grm. des Ketons in 6 Ccm. absolutem Alkohol nach Zugabe von 0,18 Grm. Phenylhydrazin wenige Augenblicke über freier Flamme, so scheidet sich nach kurzem Stehen das Hydrazon in fast berechneter Menge als azobenzolartig aussehender Niederschlag ab. Einmalige Krystallisation aus Alkohol genügt, um es analysenrein zu machen.

Atlasglänzende, flache, ziegelrothe Nadeln, welche — nachdem sie zuvor dunkler geworden und erweicht sind — bei 202° schmelzen

Löslichkeit: Alkohol kalt sehr schwer; kochend leichter.
Aether schwer (hellgelb).
Ligroïn sehr schwer (hellgelb).
Aceton und Benzol heiss leicht (orangeroth), kalt viel schwerer.
Chloroform leicht.

Die Farbe der concentrirt schwefelsauren Lösung ist grünbraun und schlägt auf Zusatz von etwas Bichromat oder Eisenchloridlösung in Blau um.

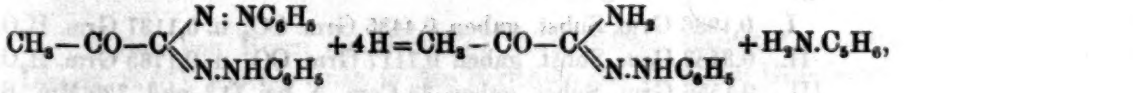
I. 0,1607 Grm. Subst. gaben 0,4025 Grm. CO_2 u. 0,0755 Grm. H_2O.
II. 0,1110 Grm. Subst. gaben 25,5 Ccm. N bei 5° und 725 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_5$:	Gefunden:
C = 68,44	68,30 %
H = 4,94	5,21 „
N = 26,62	26,80 „.

Die

Einwirkung von Schwefelammonium auf Formazylmethylketon [1])

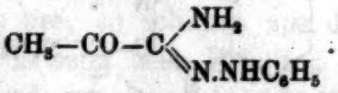
entspricht der Gleichung:



[1]) Ber. 25, 3541 u. 26, 2783.

führt also zu einer Mischung von Anilin und

Acetylamidrazon,



Dass diese Base auch mittelst Phenylhydrazin erhalten werden kann, ist bereits oben bemerkt. Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Man leitet in die Suspension von 10 Grm. Formazylmethylketon in etwa 100 Grm. absolutem Alkohol bei 0° trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung und darauf Schwefelwasserstoff ein, bis die Krystalle gelöst sind und die anfangs rothe Farbe der Flüssigkeit in Braungelb umgeschlagen ist; gelindes Erwärmen beschleunigt die Reduction erheblich. Die Lösung wird nun kurze Zeit gekocht, von Schwefel heiss abfiltrirt, fast zur Trockne eingedampft und mit Wasserdampf zur Vertreibung des Anilins behandelt. Das im Rückstand befindliche Acetylamidrazon ist mit verdünnter Salzsäure aufzunehmen und, nachdem es von beträchtlichen Mengen Schwefel durch Filtration befreit ist, mit Ammoniak zu fällen. Ausgewaschen und auf Thon getrocknet, beträgt es 6,5 Grm. (Schmelzp. 177°); es ist, einmal aus kochendem Benzol umkrystallisirt, analysenrein.

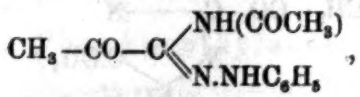
Gelbe flache atlasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 183°, welche innerhalb des Lösungsmittels, aus dem sie sich ausscheiden, violett leuchten[1]); leicht in Mineralsäuren und Essigsäure löslich und durch Alkalien wieder fällbar. Kochendes Wasser nimmt die Base schwer auf und setzt sie beim Erkalten fast vollständig als haarfeine, flache, stark lichtbrechende, atlasglänzende Nadeln ab. Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform sind schon bei Zimmertemperatur gute Lösungsmittel. Benzol dagegen nimmt in der Kälte so wenig auf, dass die kochend gesättigte Lösung beim Abkühlen etwa fünf Sechstel der Substanzmenge wieder ausscheidet. Heisses Ligroïn löst ziemlich wenig, kaltes fast gar nicht.

I. 0,1986 Grm. Subst. gaben 0,4435 Grm. CO_2 u. 0,1137 Grm. H_2O.
II. 0,3183 Grm. Subst. gaben 0,7117 Grm. CO_2 u. 0,1765 Grm. H_2O.
III. 0,1556 Grm. Subst. gaben 33 Ccm. N bei 11° und 720 Mm. B.

[1]) Besonders bei Verwendung von Ligroïn.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O$:	Gefunden:	
C = 61,02	60,88	60,99 %
H = 6,21	6,35	6,16 „
N = 23,73	23,87	—.

Acetyl-Acetylamidrazon[1]),



entsteht nur bei Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen, da es ungemein leicht in das gleich zu beschreibende Triazolsystem übergeht.

3 Grm. Acetylamidrazon werden unter beständigem Verreiben bei 40°—45° in 30 Grm. Essigsäureanhydrid gelöst. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit scheiden sich nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden ruhigen Stehens an den Wandungen des Gefässes gelbe Nädelchen ab, welche im Verlauf weiterer vier Stunden die ganze Lösung durchsetzen. Sie werden abgesaugt, mit wenig Acetanhydrid gewaschen, auf Thon getrocknet (0,7 Grm.), in wenig heissem Benzol gelöst und mit der vierfachen Menge erwärmten Ligroïns versetzt. Beim Erkalten krystallisiren gelbweisse, sternförmig gruppirte, atlasglänzende Nadeln, welche nach zwei- bis dreimal wiederholter Reinigung constant bei 143° schmelzen. Unlöslich in verdünnten Säuren. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, spielend in Chloroform, ziemlich leicht in Aether löslich.

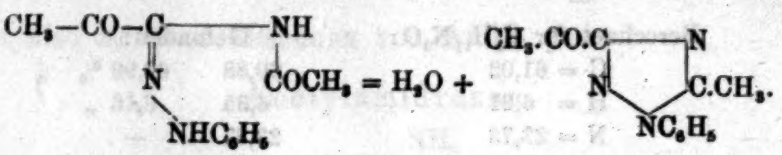
0,1169 Grm. Subst. gaben 0,2591 Grm. CO_2 und 0,0645 Grm. H_2O.
0,0965 Grm. Subst. gaben 16,9 Ccm. N bei 10° und 703 Mm. B.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 60,27	60,46 %
H = 5,93	6,12 „
N = 19,18	19,24 „.

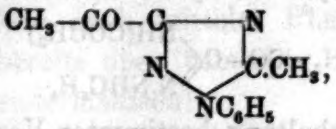
Die Mutterlauge des Rohprodukts verwendet man zur Darstellung der folgenden Verbindung (2,5 Grm.), welche immer entsteht, wenn man bei der Acetylirung längere Zeit oder auf höhere Temperatur erhitzt:

---

[1]) Den von Herrn de Gruyter dargestellten Harnstoff (s. seine Dissert. S. 57), welcher auch in den Berichten der D. chem. Gesellschaft erwähnt ist (26, 2784), haben wir nicht mit aufgenommen, da er vielleicht nur unverändertes Acetylamidrazon darstellt.



1-Phenyl-2-Methyl-4-Acetyltriazol,



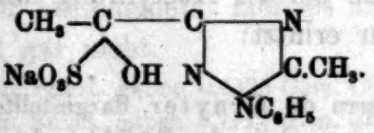
leicht erhältlich aus der eben erwähnten Essigsäureanhydridlauge, indem man dieselbe mit Wasser versetzt und zur Trockne eindampft. Am einfachsten stellt man es durch mehrstündiges Kochen einer Lösung des Acetylamidrazons in Essigsäureanhydrid dar. Man entfernt den Ueberschuss des letzteren durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser und krystallisirt das zurückbleibende, beim Erkalten erstarrende Oel aus kochendem Wasser oder Ligroïn (Thierkohle) um. Ausbeute quantitativ.

Centimeterlange, glasglänzende, weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 88°—89°. Sehr leicht in heissem, ziemlich in kaltem Wasser, spielend in Eisessig und besonders in Chloroform, leicht in Aether, mässig in kochendem Ligroïn und recht schwer in kaltem löslich. Mineralsäuren nehmen sie leicht auf und scheiden sie auf Zusatz von Alkalien wieder ab.

0,1499 Grm. Subst. gaben 0,3588 Grm. CO_2 und 0,073 Grm. H_2O.
0,2159 Grm. Subst. gaben 0,520 Grm. CO_2 und 0,1044 Grm. H_2O.
0,1710 Grm. Subst. gaben 32 Ccm. N bei 14° und 720 Mm. B.
0,1496 Grm. Subst. gaben 28 Ccm. N bei 10° und 715 Mm. B.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O$:	Gefunden:	
C = 65,67	65,28	65,7 %
H = 5,47	5,41	5,4 „
N = 20,89	20,91	21,01 „.

Natriumbisulfitverbindung des Phenylmethylacetyltriazols,



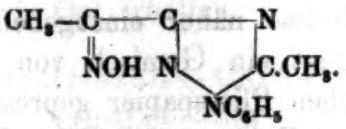
0,5 Grm. der Triazolbase werden mit einem kleinen Ueberschuss 40 procent. Bisulfitlösung erwärmt. Beim Erkalten

scheiden sich glänzend weisse Krystalle aus, welche nach 15 Minuten abgesaugt, mit wenig Wasser (das leicht löst), dann mit Alkohol und Aether gewaschen werden.

0,2007 Grm. Substanz gaben 0,0485 Grm. Na_2SO_4.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_3O_4SNa$:	Gefunden:
Na = 7,54	7,82 %

Oxim des Phenylmethylacetyltriazols,

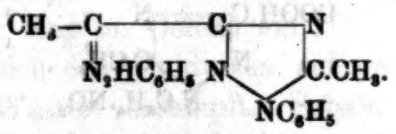


Die concentrirt alkoholische Lösung von 0,95 Grm. Phenylmethylacetyltriazol wird mit einer Lösung von 0,35 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und 0,8 Grm. Soda (1,5 Mol.) in 15 Ccm. Wasser versetzt; ein etwa auftretender Niederschlag verschwindet bei Zusatz von etwas mehr Wasser. Einmaliges kurzes Aufkochen genügt zur Oximirung. Nach zweistündigem Stehen krystallisirt das Oxim in weissen, federartig gruppirten Nadeln, welche aus Alkohol in Form grosser rhombischer Tafeln krystallisiren. Schmelzp. 211°—212°. Leicht löslich in verdünnten Säuren und auf Zusatz von Ammoniak wieder ausfallend.

0,1611 Grm. Subst. gaben 0,3607 Grm. CO_2 und 0,0857 Grm. H_2O.
0,077 Grm. Subst. gaben 17,8 Ccm. N bei 11° und 720 Mm. B.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4O$:	Gefunden:
C = 61,11	61,06 %
H = 5,55	5,91 „
N = 25,92	26,06 „.

Phenylhydrazon des Phenylmethylacetyltriazols,



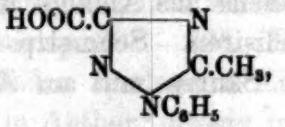
Vermischt man die Lösungen von 1 Grm. Phenylmethylacetyltriazol und 0,54 Grm. Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure, so erfüllt sich die Flüssigkeit alsbald mit Oeltröpfchen, welche bei anhaltendem Reiben erstarren (1,3 Grm.). Aus erkaltendem Alkohol oder Benzol scheidet sich das Hydrazon in diamantglänzenden, sternförmig gruppirten, durch Thier-

kohle leicht zu entfärbenden Nadeln ab. Dieselben wurden erst aus Alkohol, dann aus Benzol und zum Schluss wieder aus Alkohol umkrystallisirt, ohne dass ein ganz scharfer Schmelzpunkt erzielt werden konnte.[1]) Heizt man allmählich an, so erweichen die Krystalle gegen 130° und verflüssigen sich bei 133,5° (corr.) zu einem trüben Syrup; taucht man dagegen die nämliche Probe in ein auf 110°—112° vorgeheiztes Bad, so schmilzt sie sofort unter Gasentwicklung. Auf diese eigenthümlichen Verhältnisse näher einzugehen, fehlte es uns an Zeit. Vielleicht liegt ein Gemisch von Raumisomeren vor. Analyse der zwischen Fliesspapier gepressten und kurze Zeit (15—20 Minuten) im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle:

0,1785 Grm. Subst. gaben 0,4606 Grm. CO_2 und 0,0963 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3$:	Gefunden:
C = 70,1	70,38 %
H = 5,84	5,99 „ .

1-Phenyl-2-Methyl-Triazol-4-Carbonsäure[2]),



entsteht durch Oxydation des 1-Phenyl-2-Methyl-4-Acetyltriazols mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda. Glasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 177°—177,5°, identisch mit der von Bladin aus Cyanamidrazon erhaltenen Säure.

Silbersalz, $C_{10}H_8N_3O_2Ag + 1{,}5\,H_2O$.

Kupfersalz, $(C_{10}H_8N_3O_2)_2Cu + 1{,}5\,H_2O$.

Nitroderivat. Tafelförmige Prismen, Schmelzp. 185°, =

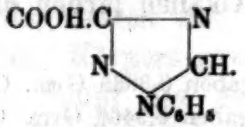
[1]) Die Angabe de Gruyter's über den Gehalt der Krystalle an Essigsäure, welche sich in der Dissertation des Genannten (S. 62) findet und in unsere vorläufige Mittheilung (Ber. 26, 2786) übernommen wurde, habe ich nicht bestätigt gefunden. Zu näherer Untersuchung der eigenartigen Schmelzpunktserscheinungen gebrach es mir an Material. Bamberger.

[2]) Dieses und die nachfolgenden Triazolderivate sind nur kurz erwähnt, da sie ausführlich schon von uns in den Ber. 26, 2385 behandelt sind.

1-Phenyl-2-Methyltriazol[1]),

entsteht beim Erhitzen der 1-Phenyl-2-Methyl-Triazol-4-Carbonsäure oder auch (weniger gut) ihres mit Thonkachelpulver gemischten Silbersalzes. Lange, farblose Prismen vom Schmelzp. 191°, von Bladin als Oel erhalten.

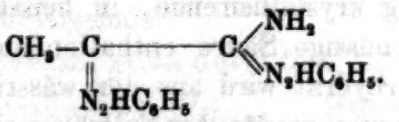
1-Phenyltriazol-4-Carbonsäure,



Sowohl durch Oxydation der 1-Phenyl-2-Methyltriazol-4-Carbonsäure als auch durch directe Oxydation des oben beschriebenen 1-Phenyl-2-Methyl-4-Acetyltriazols erhältlich, wenn man die Krystallsoda (s. oben) durch Kaliumhydroxyd ersetzt. Weisse Nadeln vom Schmelzp. 185°, identisch mit der schon von Bladin dargestellten Säure.

Der aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellte Methyläther bildet wasserhelle Tafeln vom Schmelzp. 116,5° — ganz wie es Bladin angegeben hat.

Phenylhydrazon des Acetylamidrazons[2]),



3 Grm. Acetylamidrazon wurden mit 18 Grm. unverdünntem Phenylhydrazin übergossen und unter beständigem Umschwenken etwa 10 Minuten lang im Oelbad auf 115°—120° erhitzt; bei etwa 110° löst sich das Amidrazon auf und das bei der Reaction erzeugte Wasser verdampft. Sobald sich an der Glaswandung Krystalle abzusetzen beginnen, giesst man die noch heisse Lösung in gut gekühltes Benzol und spült mit letzterem

[1]) Von Herrn de Gruyter in München dargestellt, als ich bereits nach Zürich übergesiedelt war. Bamberger.

[2]) Ber. 26, 2785. Ueber ein Isomeres vgl. Jagersbacher, das. 28, 1284.

nach. Das Osazon scheidet sich beim Erkalten in grosser Menge als weissgelbes, zu Boden sinkendes Pulver aus (3,4 Grm. Schmelzp. 221°).

Man krystallisirt es aus kochendem Benzol um (auf 5 Grm. Substanz ca. 200 Grm.) und erhält es als weisses Krystallpulver vom Schmelzp. 224°; aus Ligroïn kleine wasserhelle Nädelchen. Ueberzieht sich an der Luft allmählich mit einer rothvioletten Oxydationsschicht. In Aether, Chloroform und Aceton leicht, in Ligroïn — selbst kochendem — wenig löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit intensiv blauvioletter Farbe auf. Alkalien färben die Base oder ihre alkoholische Lösung roth.

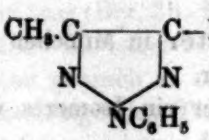
0,1554 Grm. Subst. gaben 0,3835 Grm. CO_2 und 0,0913 Grm. H_2O.
0,1398 Grm. Subst. gaben 0,3466 Grm. CO_2 und 0,0827 Grm. H_2O.
0,1254 Grm. Subst. gaben 29 Ccm. N bei 6° und 711 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_5$:	Gefunden:	
C = 67,41	67,31	67,59 %
H = 6,37	6,52	6,57 „
N = 26,22	26,30	—.

Die Farblosigkeit der Substanz hat in uns Bedenken an ihrer Osazonnatur erregt; indess wüssten wir in Anbetracht ihrer Entstehungsweise und ihrer procentualen Zusammensetzung keine andere als die in obiger Formel ausgedrückte Deutung zu geben.[1])

Die farblose Base bildet mit Mineralsäuren stark gelb gefärbte, prächtig krystallisirende, in heissem Wasser leicht, in kaltem (überschüssige Säure enthaltendem) schwer lösliche Salze. Das Chlorhydrat wird aus der wässrigen Lösung schon durch wenige Tropfen verdünnter Salzsäure abgeschieden. Zum Umkrystallisiren der Salze empfiehlt sich absoluter Alkohol. Das Sulfat schmilzt bei 211°, das salzsaure Salz bei 114°—115°, indem es Chlorwasserstoff verliert; nach dem Abkühlen nochmals erhitzt, zeigt es annähernd den Schmelzpunkt der freien Base 224°.

[1]) Besonders, da der Körper in das zuvor beschriebene Phenyl-Amido-Methylosotriazol



überführbar ist.

Dass sich das Osazon des Acetylamidrazons auch unter den Produkten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formazylmethylketon befindet, ist bereits oben erwähnt worden.

Acetylamidrazon und verdünnte Schwefelsäure.

3 Grm. Acetylamidrazon wurden so lange mit kochender verdünnter Schwefelsäure (1 Gew.-Th. : 6 Gew.-Th. Wasser) in Berührung gelassen, bis sich die ersten Harzspuren zeigten; die alsdann heiss filtrirte Lösung setzte beim Erkalten ein bald erstarrendes Oel ab. Indem das Filtrat noch viermal in gleicher Weise behandelt wurde, liessen sich im Ganzen 2 Grm. des nämlichen (gelbgefärbten) Körpers gewinnen, welcher sich als das eben beschriebene Sulfat des Acetylamidrazon-Osazons zu erkennen gab; dieses selbst fiel unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung aus, als das letzte schwefelsaure Filtrat mit Soda alkalisirt wurde.

Dass die gelben Krystalle in der That das Osazonsulfat sind, ergab sich, als ihre Lösung in kochendem, schwefelsäurehaltigem Wasser mit Natriumcarbonat versetzt wurde: es fiel das weisse Osazon in reinem Zustand (Schmelzp. 224°) nieder.

0,135 Grm. Subst. gaben 31,2 Ccm. N bei 12° und 728 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_5$:	Gefunden:
N = 26,22	26,22 %.

Das gelbe Sulfat zeigte den der erwarteten Formel entsprechenden Schwefelgehalt:

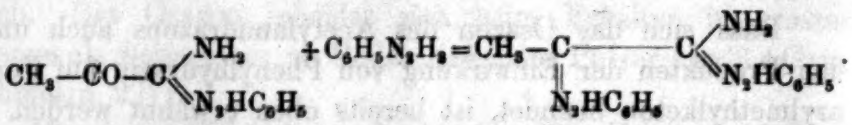
0,1285 Grm. Substanz gaben 0,0472 Grm. $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{15}H_{17}N_5)_2H_2SO_4$:	Gefunden:
S = 5,06	5,05 %.

Die Wirkung der Schwefelsäure dürfte so zu erklären sein dass das Acetylamidrazon zunächst hydrolytisch in Brenztraubensäure (deren Geruch wir deutlich wahrnehmen konnten)[1]), Ammoniak und Phenylhydrazin zerlegt wird und dass letzteres dann auf noch unverändertes Acetylamidrazon osazonbildend einwirkt:

1. $CH_3-CO-C\begin{matrix}NH_2\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} + 2(H_2O) = CH_3COCOOH + NH_3 + C_6H_5.N_2H_3$

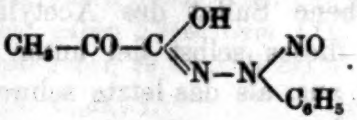
[1]) Wir konnten die Säure selbst nicht sicher nachweisen, sie scheint bei dem Versuch in Essigsäure und Ameisensäure zu zerfallen.

2. 

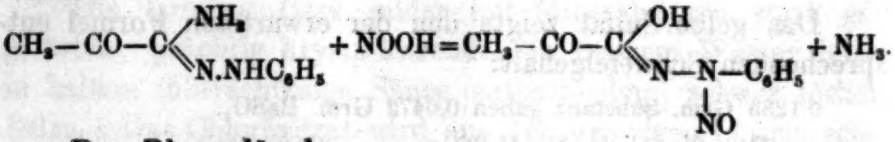
Dass sich Acetylamidrazon thatsächlich in Brenztraubensäure überführen lässt und als Phenylhydrazon ihres Amides anzusprechen ist, geht aus dem folgenden, von Bamberger und Grob ausgeführten Versuch hervor, welcher hier nur ganz kurz erwähnt wird, da er an anderer Stelle genauer beschrieben ist.[1])

Acetylamidrazon und salpetrige Säure.

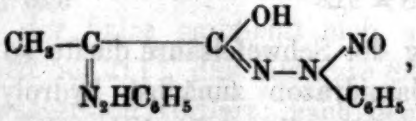
Nitrosamin des Brenztraubensäurephenylhydrazids,



Salpetrige Säure wirkt bei Gegenwart von Salzsäure auf Acetylamidrazon nitrosirend und zugleich hydrolytisch spaltend; man erhält neben 1 Mol. Ammoniak das in der Ueberschrift bezeichnete Nitrosamin — farblose, glasglänzende, äusserst zersetzliche Nadeln, welche unter Aufschäumen bei 85°—85,5° schmelzen, sich in Alkalien (einschliesslich Soda und Ammoniak) auflösen und durch Säuren wieder gefällt werden.

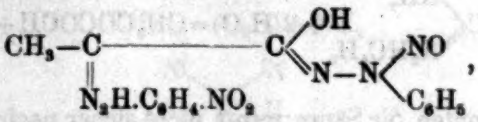


Das Phenylhydrazon,



bildet schwach strohgelbe, fast weisse, seideglänzende Nadeln, rasch erhitzt bei 128°—129° schmelzend und von ausgesprochen sauren Eigenschaften.

Das Paranitrophenylhydrazon,



[1]) Ber. 34, 539.

stellt goldglänzende, irisirende Schuppen oder Blättchen vom Schmelzp. 147°—148° dar (Bad auf 135° vorgeheizt). Mit tief braunrother Farbe in Alkalien löslich.

Durch kochende verdünnte Salzsäure wird das Nitrosamin des Brenztraubensäurephenylhydrazids zur Hauptsache in salpetrige Säure und das bekannte Brenztraubensäurephenylhydrazon[1]) zerlegt:

1. $CH_3-CO-C(OH)=N-N(NO)-C_6H_5 + H_2O = CH_3-CO-C(OH)=N.NHC_6H_5 + HNO_2.$

2. $CH_3-CO-C(OH)=N.NHC_6H_5 + H_2O = CH_3-CO-COOH + H_2N-NHC_6H_5.$

3. $CH_3-CO-COOH + H_2N.NHC_6H_5 = CH_3-C(=N_2HC_6H_5)-COOH + H_2O$

Als Nebenprodukte entstehen: Nitrosobenzol, Diazobenzolchlorid, Phenol, Anilin und wahrscheinlich Diazobenzolimid; ausserdem Substanzen unaufgeklärter Natur.

Zum Schluss theilen wir die bisher noch nicht veröffentlichten Analysen einiger dem Formazylmethylketon analoger Verbindungen mit, deren Eigenschaften schon an anderer Stelle[2]) mitgetheilt sind.

---

[1]) Das Phenylhydrazon des Brenztraubensäureäthylesters, $CH_3-C(=N_2HC_6H_5)-COOC_2H_5$, welches E. Fischer und Jourdan (Ann. Chem. **236**, 142) durch Aetherificirung der Säure dargestellt haben, entsteht (beiläufig bemerkt) auch beim Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen Lösung des Brenztraubensäureesters. Glasglänzende Säulen vom Schmelzp. 116°—117° (corr.; F. u. J. 116°—117°), welche farblos und nicht gelb sind, wie Japp und Klingemann (Ann. Chem. **247**, 208) angeben. Analyse:

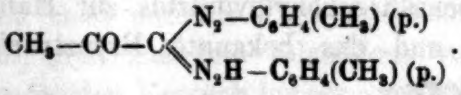
0,1623 Grm. Substanz gaben 0,3816 Grm. CO_2 u. 0,1012 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 64,08	64,12 %
H = 6,80	6,95 „

Beim kurzen Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der Ester zum Brenztraubensäurephenylhydrazon verseift.

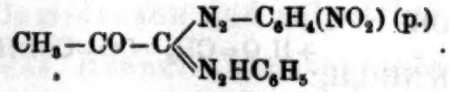
[2]) Ber. **25**, 3546.

Bezüglich der Darstellung ist nachzutragen, dass die Lösung der zwei reagirenden Stoffe stets in die eisgekühlte Lösung des Natriumacetats bezw. des Natriumcarbonats eingegossen wurde.



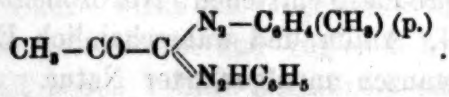
0,1640 Grm. Substanz gaben 28,4 Ccm. N bei 18° und 718 Mm. B.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_4O$:	Gefunden:
N = 19,04	18,94 %.



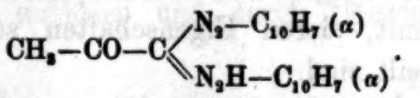
0,1482 Grm. Substanz gaben 31 Ccm. N bei 18° und 718 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_5O_3$:	Gefunden:
N = 22,54	22,79 %.



0,1957 Grm. Substanz gaben 37 Ccm. N bei 20° und 713 Mm. B.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O$:	Gefunden:
N = 20,00	20,21 %.



0,1497 Grm. Substanz gaben 21,6 Ccm. N bei 17° und 721 Mm. B.

Berechnet für $C_{23}H_{18}N_4O$:	Gefunden:
N = 15,30	15,81 %.

Ueber Orangenblüthenöl I;

von

Albert Hesse und Otto Zeitschel.

Bei der Mittheilung der Studien über die Bildung und Entwicklung des Jasminblüthenöls[1]) machte der eine von uns die Angabe[2]), dass auch analoge, vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen, zur Gewinnung des Riechstoffs der Orangenblüthe dienenden Verfahren angestellt werden sollten, um einerseits über den relativen Werth der bisher üblichen Verfahren ein Urtheil zu gewinnen, andererseits die von Passy aufgestellte Theorie[3]) zu prüfen. Nach der Ansicht von Passy zerfallen die zur Riechstoffgewinnung angebauten Blüten in zwei Kategorien: die eine Blüthenart enthält kein ätherisches Oel, producirt aber, solange sie lebt, grosse Mengen Riechstoff (Beispiel: Jasmin und Tuberosen); die andere Kategorie enthält reichliche Mengen Riechstoff in Oelzellen abgelagert (Beispiel: Rosen und Orangenblüthen).

Durch die Untersuchungen über das Jasminblüthenöl[4]) wurden die Ansichten Passy's über die erste Kategorie insofern bestätigt, als die abgepflückte Blüthe, solange sie lebt, sehr grosse Mengen Oel producirt. Die Behauptung, dass die Jasminblüthen kein ätherisches Oel enthalten, wurde dahin berichtigt, dass kleine Mengen Oel in den Blüthen sehr wohl enthalten sind. Dieses Oel wurde aber bei der Destillation mit Dampf bisher nicht beobachtet, weil man übersah, dass das Destillationswasser den allergrössten Theil des destillirten Oeles enthält.[5]) Das praktische Resultat dieser Untersuchungen war, dass nur das dieser Eigenart der Jasminblüthen angepasste Verfahren der Enfleurage eine rationelle Ausnutzung der kostbaren Blüthen gestattet.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Orangen-

---

[1]) A. Hesse, Ber. **33**, 1585 (1901). [2]) Das. S. 1591.

[3]) Compt. rend. **124**, 783; Chem. Centralbl. **1897**, I, 1028.

[4]) A. Hesse, Ber. **33**, 1585 (1900) u. **34**, 291 (1901).

[5]) A. Hesse, „Ueber äther. Jasminblüthenöl VI", Berichte, Ferienheft vom Sept. 1901.

blüthe, bei welcher der hohe Oelgehalt schon an den mit blossem Auge erkennbaren Oelzellen ersichtlich ist. Bei objectiver Beurtheilung der Verhältnisse ist daher vorauszusehen und wird durch die untenstehenden Resultate bestätigt, dass alle Verfahren, welche zur Gewinnung der in den Oelzellen abgelagerten Riechstoffe angewandt werden, bei den Orangenblüthen praktisch vergleichbare Resultate geben, wenn die Verfahren nur rationell ausgeführt werden.

Bevor wir zur Beschreibung unserer Untersuchungen übergehen, theilen wir zunächst mit, wie die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Rohöle, welche je nach der Gewinnungsart mehr oder weniger harzige und nichtflüchtige, geruchlose Bestandtheile der Blüthe enthalten, in gleichmässiger Weise behandelt wurden, um vergleichbare Oele zu erhalten. Die Rohöle wurden zur Entfernung von „nicht-ätherischen", d. h. mit Dampf nicht flüchtigen Antheilen (Harzen, Paraffinen etc.) einer Rectification mit Wasserdampf unterworfen. Das hierbei auf dem Destillationswasser schwimmende, als „abgehobenes" bezeichnete Oel wurde sorgfältigst vom Wasser getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das in den Destillationswässern gelöste und suspendirte „Wasseröl" wurde durch Aussalzen und erschöpfendes Ausäthern als ätherische Lösung erhalten. Diese wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether auf dem Wasserbade so weit wie möglich abdestillirt und die letzten Spuren desselben im Vacuum bei 40° unter Durchleiten von Luft mittelst einer Capillare entfernt.

Im relativen Verhältnisse gemischt, ergeben abgehobenes Oel und Wasseröl zusammen das rectificirte „Mischöl" des betreffenden Rohproduktes. Von diesen Oelen wurden die physikalischen Eigenschaften und ausser der Verseifungszahl auch der Anthranilsäuremethylestergehalt nach der früher[1]) beschriebenen Methode ermittelt.

---

[1]) Ber. 34, 297 (1900). Bei mehrfacher Anwendung dieses Verfahrens, insbesondere auch bei grösseren Oelmengen, hat es sich herausgestellt, dass das Anthranilsäuremethylestersulfat, zumal bei Gegenwart harziger Substanzen, welche beim Fällen des Niederschlages mit ausgefällt werden, partiell dissociirt. Es empfiehlt sich daher, die Lösung des Anthranilsäuremethylestersulfats nicht, wie früher angegeben, zu filtriren, da sonst ein Verlust an Anthranilsäuremethylester eintreten

Die in der Riechstoff-Industrie allgemein und auch bei den Orangenblüthen in vorwiegendem Maasse angewandte Gewinnungsmethode ist die

Destillation

mit Dampf oder in primitiver Weise mit Wasser unter Heizung mit freiem Feuer. Die hierbei erhaltenen, sehr wichtigen Handelsprodukte sind: Neroliöl (Orangenblüthenöl) und Orangenblüthenwasser (Aqua Naphae).

Obwohl gerade das letztere nach Ansicht aller Fachleute den Geruch der Orangenblüthe weit besser wiedergiebt als das Neroliöl, scheint das Wasser bis jetzt einer Untersuchung auf seinen Gehalt an Oel nicht unterzogen worden zu sein.

Um positive Daten über den Oelgehalt der Orangenblüthen und über etwaige Veränderungen des Oelgehaltes und der Eigenschaften des Oeles beim Lagern der Blüthen feststellen zu können, wurden im Mai 1900 in der Fabrik der Firma Pillet Frères in Grasse im Auftrage der Firma Heine & Co. sowohl frische Orangenblüthen, als auch solche, welche 24 Stunden lang gelagert hatten, destillirt. Diese Destillationsversuche ergaben das Resultat, dass ungefähr der dritte Theil des in den Orangenblüthen enthaltenen Riechstoffes, und zwar die geruchlich werthvollsten Bestandtheile in das Orangenwasser übergehen und diesem seinen specifischen Orangenblüthengeruch ertheilen. Zur richtigen Beurtheilung der Ergebnisse der Destillation der Orangenblüthen im Vergleich mit den Resultaten der anderen Verfahren muss daher sowohl das Neroliöl, als auch das in den Wässern gelöste Oel beachtet werden.

Diese Destillationsresultate sind, bezogen auf je 1000 Kgrm. Blüthen, in der untenstehenden Tabelle I zusammengestellt, woselbst auch die Eigenschaften der erhaltenen Oele angegeben

---

kann, und somit die Titration und Verseifung nicht übereinstimmende Resultate ergeben. Wird in einem solchen Falle der Sulfatniederschlag vom Wasser nicht völlig gelöst, so bringt man die ungelösten, meist harzigen Antheile durch Zusatz von etwas Alkohol in Lösung, bezw. Suspension. Mit der wässrig-alkoholischen Lösung oder einem aliquoten Theile derselben (vgl. a. a. O.) wird alsdann die Titration und Verseifung vorgenommen.

sind. Zur richtigen Beurtheilung der Ausbeute bei der Destillation müssen, obiger Darlegung entsprechend, die in der Rubrik Neroliöl (A) angegebenen Mengen von ca. 800 Grm. aus 1000 Kgrm. Blüthen zu den in den Rubriken B und C angegebenen Mengen der Wasseröle addirt werden, um die richtigen, mit den übrigen Zahlen vergleichbaren Daten zu erhalten.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung des Orangenblüthenriechstoffes ist die

Maceration,

welche darin besteht, dass die Orangenblüthen mit 60°—70° heissem Fett extrahirt werden. Der auf diesem Wege gewonnene Riechstoff kommt in Form der sogenannten „Pomaden" in den Handel. Für unsere Untersuchung wurden aus 510 Kgrm. Blüthen ca. 50 Kgrm. Orangenpomade ohne jeden anderen Zusatz bereitet. Aus diesen 50 Kgrm. Pomade wurde das ätherische Oel in der früher angegebenen Weise[1]) isolirt. Ausbeute und Eigenschaften des aus Orangenpomade gewonnenen Oeles sind in der untenstehenden Tabelle unter der Rubrik E angegeben.

Die mit Fett behandelten, abgepressten Blüthen werden meistens als Dünger benutzt. Da zu vermuthen war, dass durch die Behandlung mit warmem Fett nicht alle Oelzellen gesprengt waren, wurden ca. 200 Kgrm. dieser Presskuchen mit Dampf destillirt und dabei 95 Grm. eines geruchlich dem Neroliöl sehr ähnlichen Oeles und durch Extraction der 250 Kgrm. Destillationswasser noch 90 Grm. eines intensiv riechenden Wasseröles gewonnen. Leider stehen uns momentan noch nicht genaue Angaben zu Gebote, auf wie viel Kgrm. frischer Blüthen die von uns erhaltene Oelmenge zu beziehen ist. Durch Auspressen des Zellsaftes wird das Gewicht der Blüthen stark vermindert, und ausserdem wurden die primär gewonnenen Destillationswässer behufs Concentrirung einer nochmaligen Destillation unterworfen. Es werden über diesen Punkt bei der Orangenernte im Mai 1902 genaue Untersuchungen angestellt werden, und hoffen wir, darüber später

[1]) A. Hesse, Ber. 32, 565, 765 (1899).

berichten zu können. Jedenfalls steht aber fest, dass die Presskuchen der Orangenpomadenfabrikation noch reichliche Mengen des werthvollen Riechstoffes enthalten. Eigenschaften u. s. w. vgl. Tabelle I, Rubrik E.

An Stelle der ziemlich umständlichen Maceration der Orangenblüthen mit Fett wird neuerdings vielfach die

Extraction

der Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln, insbesondere mit Petroläther vorgenommen, und dabei werden sehr gute Resultate erhalten. Zu unserer Untersuchung stand uns ein von Hrn. Pillet mit allen Garantien für die Reinheit geliefertes Präparat „parfum pur des orangers" zur Verfügung. Die Angaben des Hrn. Pillet über die Ausbeute u. s. w. gestatten die untenstehenden Berechnungen. Das Handelsprodukt, der primäre Extract der Orangenblüthen, enthielt ca. 50 % nichtflüchtige, geruchlose Substanzen (Paraffine, Pflanzenwachse u. s. w.). Ueber Eigenschaften des aus dem „orange pur" gewonnenen ätherischen Oeles vgl. untenstehende Tabelle I unter Rubrik D.

Die bisher besprochenen Verfahren sind die in der Praxis im Allgemeinen üblichen. Um aber auch das Verhalten der Orangenblüthen bei der mit kaltem Fett vorgenommenen

Enfleurage

zu untersuchen, wurden 96 Kgrm. Blüthen der „enfleurage à froid" unterworfen, wobei im Ganzen 8,5 Grm. Oel erhalten wurden. Eigenschaften vgl. Tabelle I, Rubrik G.

Bezüglich der in der Tabelle I zusammengestellten

Eigenschaften der verschiedenen Oele

sei noch Folgendes bemerkt. Aus der in Rubrik 7 angegebenen Verseifungszahl wurde der Estergehalt sowohl auf Linalylacetat (Rubrik 8), als auf Anthranilsäuremethylester (Rubrik 9), den einzigen bisher bekannt gewordenen Estern des Orangenblüthenöles, berechnet. In Rubrik 10 ist der direct ermittelte Gehalt der Oele an Anthranilsäuremethylester (siehe oben) angegeben.

Tabelle I.

	Gewinnungsart des Oeles		Ausbeute a. 1000 Kg. Blüthen Grm.	Spec. Gew. bei 15°	α_D	Verseifungszahl	berechnet auf Linalylacetat %	ber. auf Anthranilsäuremethylester %	dir. ermitt. Geh. an Anthranilsäuremethylester %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Destillation	A Neroliöl	—	ca. 800	0,875	+4° 40′	38,8	13,6	10,5	0,61
	B Wasseröl aus frisch. Blüten	abgeh. Oel	233	0,948	+2° 07′	67,2	23,5	18,1	—
		Wasseröl	133	0,963	+1° 47′	81,2	28,4	21,9	—
		Mischöl	366	0,950	+2° 00′	72,0	25,2	19,4	16,0
	C Wasseröl aus gelagerten Bl.	abgeh. Oel	276	0,912	+1° 20′	41,7	14,6	11,3	—
		Wasseröl	194	0,968	+2° 30′	82,9	29,0	22,3	—
		Mischöl	470	0,933	+1° 30′	60,2	21,1	16,3	11,1
II. Extraction	D Aether. Oel aus Orange pur.	abgeh. Oel	396	0,891	—	44,8	15,7	12,1	—
		Wasseröl	215	0,933	—	84,0	29,4	22,7	—
		Mischöl	611	0,907	—	55,2	19,3	14,9	7,6
III. Maceration	E Aether. Oel aus Pomaden	Mischöl	388	0,913	−5° 00′	78,1	27,3	21,8	9,2
	F Oel aus Presskuchen	abgeh. Oel	—	0,882	+3° 40′	71,8	25,2	19,4	0,35
		Wasseröl	—	0,930	+2° 00′	42,0	14,7	11,3	8,85
IV. Enfleurage	G Enfleurage-Oel	Mischöl	89	0,909	+8° 34′	58,2	20,4	15,7	5,2

Die in der Tabelle I mitgetheilten Resultate ergeben bezüglich der

Quantität der Ausbeute,

dass von den bisher üblichen Verfahren die Destillation die rationellste Methode zur Gewinnung des Riechstoffes der

Orangenblüthe ist. Bei der Destillation werden rund 1200 Grm. Oel erhalten, von denen rund 400 Grm. in das Orangenwasser übergehen. Die nächstbeste Methode, die Extraction, giebt die Hälfte, die Maceration nur ca. $^1/_3$ und die Enfleurage nur ca. den 15. Theil des durch Destillation gewonnenen Riechstoffes. Wie die Untersuchungen ergeben haben, kann man aber aus den mit Fett bereits behandelten Blüthen noch erhebliche Mengen Oel isoliren. Wenn wir auch noch nicht in der Lage sind, genaue Daten anzugeben, so muss man doch annehmen, dass das gesammte, vom Fett nicht aufgenommene Oel in diesen Rückständen noch enthalten sein muss und im Wesentlichen bei rationeller Arbeit daraus gewonnen wird.[1])

Zur Beurtheilung der verschiedenen Verfahren zur Gewinnung des Orangeblüthenriechstoffes kommt jedoch die quantitative Ausbeute allein nicht in Betracht, man muss auch den Geruchswerth der einzelnen Produkte beachten. Die alleinige Beachtung der qualitativen Eigenschaften der durch die verschiedenen Verfahren erhaltenen Produkte hat aber mangels exacter Untersuchungen zu den mannigfachsten Täuschungen bei der Beurtheilung der verschiedenen Verfahren geführt. Nach unseren Untersuchungsresultaten müssen wir die Destillation, Maceration und Extraction als im Wesentlichen zu denselben Resultaten führend bezeichnen, vorausgesetzt aber, dass man alle sich ergebenden Neben- und Abfallprodukte gleichfalls in rationeller Weise verarbeitet. Vermischt man Haupt- und Nebenprodukte mit einander, d. h. Neroliöl mit dem Orangenwasseröl, das Oel der Pomaden mit dem Oel der Pressrückstände, so erhält man in dieser Vereinigung erst den wahren Geruch der Orangenblüthe und zwar auf beiden Wegen im Wesentlichen gleichwerthige Produkte.

Die Enfleurage aber ergiebt so untergeordnete Resultate, dass eine Anwendung dieser kostspieligen Methode bei der Orangenblüthe nicht rationell zu nennen ist. Die Erfahrungen in der Praxis bestätigen dieses Resultat; denn durch

[1]) Die Verwerthung dieser Abfallblüthen ist Gegenstand mehrerer Patentanmeldungen der Firma Heine & Co.

„enfleurage à froid" werden nur sehr geringe Mengen Orangenpomaden für bestimmte Zwecke fabricirt.

Vergleicht man aber die Ergebnisse der vergleichenden Studien der zur Verarbeitung der Orangenblüthen dienenden Verfahren mit den Untersuchungen über die Bildung des Riechstoffes bei der Jasminblüthe[1]), so ergiebt sich wohl für jeden objectiven Beurtheiler, dass bei der practischen Anwendung der einzelnen Gewinnungsverfahren der Verschiedenartigkeit der Blüthen Rechnung getragen werden muss, und dass ein Verfahren, welches bei der einen Blüthe gute Resultate giebt, nicht ohne Weiteres auf eine andere Blüthe übertragen werden kann.

Beide Untersuchungen haben den Beweis von der principiellen Verschiedenheit der Enfleurage von den übrigen Verfahren geliefert: Während durch Destillation, Maceration und Extraction bei rationeller Ausführung die in Oelzellen abgelagerten Riechstoffe der Orangenblüthe im Wesentlichen gewonnen werden können, liefert die Enfleurage nur wenig dieses Oeles, weil die Blüthen nur mit einem kleinen Theil ihrer Oberfläche mit kaltem Fett in Berührung stehen, und weil die Oelzellen bei der Enfleurage nicht gesprengt werden. Bei den Jasminblüthen aber, welche den Riechstoff nicht ablagern, sondern im Wesentlichen ausathmen, kann nur die Enfleuragemethode zu einem rationellen Resultate führen.

An diejenigen Riechstoff-Fabrikanten, welche den Unterschied dieser Verfahren nicht anerkennen wollen und glauben, dass man das Enfleurageverfahren ohne Weiteres mit der Maceration oder Extraction vergleichen[2]), oder jenes complicirtere Verfahren durch diese einfacheren ersetzen kann, richtet Passy[3]) in einem Vortrage, in welchem er seine Theorie darlegt, folgende Worte, welche recht deutlich den principiellen Unterschied der Enfleurage von den übrigen Verfahren illustriren:

„Qu'est-ce que chacune de ces fleurs (Jasmin und Tuberosen), sinon une petite usine dont on se borne à recueillir les produits?

---

[1]) A. Hesse, Ber. **33**, 1585 (1900); **34**, 291 und Ferienheft vom September 1901.

[2]) Vgl. auch E. Erdmann, Ber. **34**, 2281 (1901).

[3]) Revue scientifique (4) **7**, 583 (1897).

Et que penser de cette chimie qui n'a rien de plus pressé que de plonger cette fleur dans un liquide destructif qui la tue et arrête pour toujours son activité créatrice; ne vous fait-elle pas penser à cet homme trop pressé qui, non content de l'oeuf que sa poule pondait tous les jours, lui ouvrait le ventre pour prendre les autres et tua ainsi la poule aux oeufs d'or."

Wir haben oben unsere Ansichten über die Erscheinungen bei der

Destillation der Orangenblüthe

dargelegt. Einen von diesen Ansichten durchaus abweichenden Standpunkt nehmen Jeancard und Satie[1]) wohl mit der Mehrzahl der in der Riechstoffindustrie thätigen Fachgenossen ein. Die genannten Forscher haben Studien angestellt, um zu erklären, weshalb bei der Destillation der Orangenblüthe andere Resultate erhalten werden, als bei der Darstellung der Orangenpomaden. Von der Annahme ausgehend, dass dieser Unterschied in einer bei der Destillation eintretenden Verseifung der Ester begründet liege, vergleichen Jeancard und Satie den Estergehalt des Neroliöles mit einem Extract aus Orangenblüthenvaselin mit einem spec. Gew. von 0,9220 bei 20° und einem Estergehalt von 23,97 %. Wir können der Ansicht von Jeancard und Satie (a. a. O. S. 608) nicht beipflichten, dass dieser Extract als das normale ätherische Oel der Orangenblüthen zu betrachten sei, da er, wie sich u. A. auch aus der angegebenen Ausbeute (1 %) ergiebt, ebenso wie der von Jeancard und Satie in analoger Weise gewonnene Jasminextract[2]) noch Vaselin und nicht flüchtige Extractionsprodukte enthält. Aus diesem Extract muss das wirkliche ätherische Oel erst durch Entfernung des Vaselins und der nicht flüchtigen, geruchlosen Extractstoffe isolirt werden.

Wir können auch die Ansicht von Jeancard und Satie nicht theilen, dass man aus dem Säuregehalt der Destillations-

---

[1]) Bull. soc. chim. (3) **23**, 605 (1900); vgl. Chem. Centralbl. **1900**, II, 377.

[2]) Vgl. A. Hesse, Ber. **34**, 292 (1901).

wässer die Menge des bei der Destillation verseiften Essigesters berechnen kann. Denn die Destillationswässer enthalten ausser freier Essigsäure noch hochmolekulare Fettsäuren und Phenole, welche bei der Titration ebenfalls titrirt werden.

Sehr wahrscheinlich findet bei der Destillation der Orangenblüthen eine geringe Spaltung von Estern statt. Um einige Anhaltspunkte darüber zu haben, inwieweit dieser Factor bei der Beurtheilung der Destillation in Rechnung zu setzen ist, haben wir die verseifende Wirkung des siedenden Wassers auf die beiden, bisher in der Orangenblüthe nachgewiesenen reinen Ester, Linalylacetat und Anthranilsäuremethylester, studirt. Wir bemerken ausdrücklich, dass die Versuchsbedingungen mit den Verhältnissen bei der Destillation der Orangenblüthe nicht identisch sein können, weil man nicht weiss, wie lange die einzelnen Theilchen des Orangenblüthenöls bei der Destillation dem Dampf ausgesetzt sind. Die erhaltenen Resultate sind daher nicht ohne Weiteres auf die Destillationsergebnisse übertragbar. Immerhin geben sie einen gewissen Anhalt.

Um mit reinem Linalylacetat Verseifungsversuche anstellen zu können, mussten wir dieses erst darstellen. Denn für die in der Literatur als Linalylacetat beschriebenen, aus natürlichen Oelen gewonnenen Produkte ist der Beweis nicht erbracht, dass sie reines Linalylacetat sind, und das durch Kochen von Linalool mit Essigsäureanhydrid erhältliche, künstliche Acetat ist, nach den Untersuchungen von Stephan[1]) ein Gemisch von Linalool, Linalylacetat, Geranylacetat und Terpinylacetat.

Zur

Darstellung von reinem Linalylacetat

verfuhren wir in der von Tiemann[2]) angegebenen Weise. Die durch Fractioniren einer grösseren Menge Linalool erhaltene Mittelfraction (403 Grm. vom Siedep. 198,5°—199,5° bei 757 Mm., $D.^{15} = 0{,}872$ und $\alpha_D = -14°\,40'$) wurde im Vacuum bei ca. 100° mit Natriumdraht so lange behandelt, als er noch glatt in

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 109; 60, 244; Chem. Centralbl. 1898, II, 822; 1899, II, 667.

[2]) Ber. 31, 839 (1899).

Lösung ging. Verbraucht: 38 Grm. Natrium (Theorie 60 Grm.). Das bei der Destillation im Vacuum bis ca. 200° übergehende Destillat erwies sich in der Hauptsache als Linalool, welches durch Linaloolen verunreinigt war. Es wurde abermals mit Natrium behandelt. Verbraucht 22 Grm. Abdestillirt wurden: 50 Grm. Oel mit dem spec. Gew. 0,835 bei 15°, $\alpha_D = -6°00'$. Der Kolbenrückstand, 390 Grm., bestand aus einer zähflüssigen, sehr hygroskopischen, rothbraunen Masse, die unter keinen Umständen fest werden wollte. 30 Grm. dieses syrupösen Natriumlinaloolates wurden zur Constatirung, dass bei der Einwirkung des Natriums keine Aenderung des Linalools stattgefunden hatte, mit Eisstückchen zersetzt. Das abgehobene Oel, 25 Grm., welches durch Abblasen mit Dampf gereinigt wurde, zeigte im trockenen Zustande folgende Eigenschaften: $D.^{15} = 0{,}870$, $\alpha_D = -15{,}50'$, Siedep.: 198°—199° bei 760 Mm. Das Linalool war also durch Ueberführung in das Linaloolat nicht wesentlich verändert worden.

350 Grm. des rohen Natriumlinaloolates wurden in der gleichen Menge trockenen Aethers gelöst und unter Eiskühlung und stetem Rühren 300 Grm. Essigsäureanhydrid (1,5 fache theoretische Menge) langsam zugegeben, wobei gallertartige Fällung (CH_3COONa?) eintrat. Nach $1^1/_2$ Stunde wurde mit Eiswasser zersetzt, und das überschüssige Anhydrid mit Ammoniak entfernt. Das ätherfreie, neutrale Acetat (370 Grm.) zeigte die Verseifungszahl 202,6, entsprechend 70 % Linalylacetat. Beim Verseifen dieses Acetates wurde reines Linalool erhalten, es war also ein Gemisch von Linalool mit Linalylacetat.

340 Grm. dieses Acetates wurden Anfangs bei 8 Mm, später, da bei der Destillation keine Essigsäureabspaltung eintrat, bei 25 Mm. Druck einer mehrfachen fractionirten Destillation unterworfen. Die sechste Destillation ergab folgendes Bild: (Siehe Tabelle folgende Seite).

Der Geruch der letzten Fractionen ist bergamottähnlich und viel feiner und frischer, als der des durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid erhältlichen, durch Geranyl- und Terpinylacetat verunreinigten Produktes. Die letzte Fraction sott bei Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung

	Siedepunkt bei 25 Mm.	Gewicht Grm.	Spec. Gew. bei 15°	$[\alpha]_D$	Vers.-Zahl	Estergehalt berechnet auf Linalylacetat
1.	99°—102°	31,1	0,879	−14° 15′	44,4	15,5 %
2.	102°—105°	18,2	0,879	−13° 55′	69,2	24,2 „
3.	105°—108°	22,8	0,884	−12° 40′	112,0	39,2 „
4.	108°—110°	16,8	0,892	−11° 10′	—	—
5.	110°—112°	31,4	0,895	−10° 15′	—	—
6.	112°—113,5°	39,8	0,901	− 9° 00′	—	—
7.	113,5°—114°	40,0	0,907	− 7° 25′	257,6	90,15 „
8.	114,5°—115°	30,7	0,911	− 7° 05′	270,9	94,80 „
9.	115°—116°	54,9	0,913	− 6° 35′	278,9	97,6 „

bei ca. 220°, bei 10 Mm. Druck ging sie bei 96,5°—97° über.[1])

Mit diesem so erhaltenen reinen Linalylacetat wurden folgende Versuche angestellt:

1. Versuch. 5 Grm. der Fraction 6 wurden mit 100 Grm. destillirtem Wasser 3 Stunden lang am Steigerohr erhitzt. Bei der darauf folgenden Titration wurden 9,7 Ccm. $\frac{n}{2}$ KOH verbraucht. Es waren also 0,95 Grm. Linalylacetat, d. h. ca. 20 % des angewandten Esters verseift worden.

Wir haben bei dem vorstehenden Versuche absichtlich ungünstige Bedingungen gewählt. Man wird aber nicht annehmen

[1]) Zum Vergleich des Siedepunktes des Linalylacetats mit anderen in ätherischen Oelen vorkommenden Alkoholen und Estern geben wir beiläufig die folgenden, genau bestimmten Siedepunkte einiger Verbindungen unter verschiedenem Druck an, da diese Daten bei der fractionirten Destillation von ätherischen Oelen im Vacuum mit Vortheil zum Vergleich dienen können:

	Siedep. bei 762 Mm.	Siedep. bei 25 Mm.	Siedep. bei 10 Mm.
Linalool	198°—199°	98°—98,5°	81°—81,5°
Benzylalkohol	205,5°	107°	89°—89,5°
Benzylacetat	216°	110°—111°	92,5°—93°
Linalylacetat	ca. 220° unter Zersetzung	115°—116°	96,5°—97°

Auffallend ist die ungleichmässige Erniedrigung der Siedepunkte beim Uebergang vom Atmosphärendruck zum verminderten Druck.

dürfen, dass der Dampf bei der Orangenblüthendestillation 3 Stunden lang auf ein und dasselbe Estermolekül einwirkt. Dasselbe wird vielmehr, ist einmal die Oelzelle gesprengt, bei der leichten Flüchtigkeit der vorliegenden Ester rasch in den Kühler entführt und der verseifenden Wirkung des Wasserdampfes entzogen werden.

2. Versuch. 50 Grm. eines Gemisches von Linalool und 25,7 % Linalylacetat wurden mit Dampf destillirt; nach der Destillation verbrauchte:

Der Kolbenrückstand:	3,2 Ccm.	$\frac{n}{2}$ KOH
Das Destillationswasser:	7,0 „	„
	10,2 Ccm. KOH.	

Auf Linalylacetat berechnet: $10{,}2 \times 0{,}098 = 0{,}9996$ Grm., das sind 7,78 % des angewandten Esters verseift. Der Estergehalt des Gemisches ist also um ca. 2 % vermindert worden. Das zurückgewonnene Oel (48,7 Grm.) zeigte die Verseifungszahl 68,2, entsprechend 23,9 % Linalylacetat, also ein Esterverlust des Gemisches um ca. 1,8 %. Bei einem Controlversuch wurde noch weniger Ester verseift.

3. Versuch. Anthranilsäuremethylester ist bei dreistündigem Kochen mit Wasser absolut beständig.

Vorstehende Versuche zeigen, dass eine bei der Destillation des Orangeblüthenöles eintretende Esterspaltung nur auf Kosten des Linalylacetates erfolgen kann, vorausgesetzt, dass im Orangeblüthenöl nicht noch andere Ester enthalten sind. Die wirkliche Esterspaltung kann grösser und kleiner sein, als die oben ermittelte Spaltung von 20 % bei dreistündigem Kochen, bezw. 2 % Verlust beim Destilliren eines ca. 25 % Linalylacetat enthaltenden Gemisches. Es hängt dieses davon ab, wie schnell die Oelzellen gesprengt und der Inhalt mit den Wasserdämpfen verflüchtigt wird. Nimmt man einen Verlust von 20 % des vorhandenen Linalylacetates an, berücksichtigt man ferner die Verseifungszahlen und den wirklich gefundenen Gehalt des gesammten Oeles (Neroliöl und Wasseröl) an Anthranilsäuremethylester, so kann man berechnen, dass das Gemisch von Neroliöl (A) und Wasseröl (B) [Tab. I] ungefähr denselben Estergehalt vor der Destillation gehabt haben muss (ca. 19 % berechnet auf Linalylacetat), wie das durch Extraction er-

haltene, rectificirte Mischöl enthält (19,3 %). Dieses Resultat lässt die Vermuthung zu, dass die Extraction der Orangenblüthen und nachfolgende Rectification mit Dampf die Eigenschaften des in der Blüthe befindlichen Oeles am wenigsten verändert. Es würde das die Annahme bestätigen, welche der Eine von uns a. a. O.[1]) über die beste Methode zur Isolirung des wirklichen ätherischen Oeles aus den Pflanzentheilen gemacht hat.

Auffallend hoch ist der Estergehalt des aus Orangenpomade gewonnenen Oeles. Der Durchschnittsgehalt einer grösseren Anzahl von Orangenölen aus Orangenpomaden verschiedener Herkunft war 25 % (ber. auf Linalylacetat). Welchen Factoren der hohe Gehalt zuzuschreiben ist, soll untersucht werden.

Die eingehende Erforschung der Zusammensetzung der oben beschriebenen Oele, insbesondere die der Orangenwasseröle, ergiebt ganz andere Resultate, als die Untersuchung des anderen Destillationsantheiles, des Neroliöles. Auch die über die Untersuchung des letzteren bisher veröffentlichten Ergebnisse[2]) bedürfen einer eingehenden Nachprüfung. Wie der hohe Gehalt an Ester vermuthen lässt, war das von Semmler und Tiemann untersuchte Neroliöl wahrscheinlich stark mit Petitsgrainsöl verfälscht.

Wir können vorläufig noch nicht unsere Untersuchungsresultate mittheilen, wir hoffen aber bald darauf zurückkommen zu können. Zur vorläufigen Charakterisirung der Orangenwasseröle stellen wir in der folgenden Tabelle II (vgl. S. 259) die Resultate einer zweimaligen

Fractionirung eines Orangenblüthenwasseröles

im Vacuum zusammen. Dieses Oel war durch Extraction eines sog. doppelt concentrirten Orangenblüthenwassers (d. h. 1 Kgrm. Wasser von 2 Kgrm. Blüthen) mit Aether erhalten worden. Das Rohöl hatte das spec. Gew. 0,950 bei 15°, die Verseifungszahl: 100 = 27 % Ester (berechnet auf Anthranil-

[1]) Ferienheft der Berichte vom September 1901.
[2]) Semmler u. Tiemann, Ber. 26, 2711 (1893).

säuremethylester). In der Rubrik 6 ist die Verseifungszahl, und in der Rubrik 7 der aus dieser Zahl berechnete Estergehalt (berechnet auf Anthranilsäuremethylester) mitgetheilt. Wie aus dem in Rubrik 8 angegebenen, direct[1]) ermittelten Gehalt an Anthranilsäuremethylester hervorgeht, sind auch in dem Wasseröl noch geringe Mengen anderer Ester enthalten. Auch enthält das Oel eine ziemliche Menge Phenole.

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	%	Siedep. bei 5 Mm.	$D.^{15}$	α_D	V. Z.	Anthranilsäureester ber. aus der V. Z. %	gef. %
1.	3,30	60°—65°	0,910	— 3° 50′	16,8	3,70	—
2.	5,10	65°—70°	0,902	— 4° 00′	—	—	—
3.	21,70	70°—72°	0,898	— 1° 50′	8,4	2,27	—
4.	5,40	72°—75°	0,908	+ 0° 40′	—	—	—
5.	6,20	75°—80°	0,928	+ 5° 20′	6,9	1,86	Spuren
6.	4,70	80°—83°	0,950	+10° 00′	—	—	1,88
7.	10,70	83°—87°	0,963	+11° 30′	23,5	6,34	3,87
8.	2,60	87°—93°	0,975	+ 8°	—	—	15,40
9.	5,90	93°—100°	1,005	+ 3° 50′	123,2	33,23	47,75
10.	6,00	100°—110°	1,075	+ 1° 30′	202,4	68,74	
11.	1,90	110°—120°	—	—	—	—	45,75
12.	2,50	120°—170°	—	—	166,3	44,86	
Rückst.	18,50						
Verlust	5,50						
	100,00						

Aus dem vom Anthranilsäuremethylester befreiten und verseiften Wasseröle konnten wir durch Ueberführen in den Phtalsäureester Geraniol und Phenyläthylalkohol nachweisen und charakterisiren. Die Verseifungslauge enthielt Phenylessigsäure.

Näheres über den Gehalt der Oele an diesen und anderen Verbindungen werden wir in einer späteren Mittheilung bringen. Wir wollen nur noch auf den sehr hohen, bis zu 16 % gehenden

[1]) Ber. 34, 296 (1901).

Gehalt der Wasseröle an Anthranilsäuremethylester hinweisen (vgl. Tab. I). Es ergiebt sich aus obiger Zusammenstellung, dass das Gesammtöl der Orangeblüthe ca. 5% Anthranilsäuremethylester enthält, während das Neroliöl im Durchschnitt nur ca. 0,6—0,7%[1]) aufweist. Es liegt nun sehr nahe, die Schlussfolgerung zu ziehen, dass das Neroliöl sich nur durch den verschiedenen Gehalt an Anthranilsäuremethylester von dem Wasseröl und den übrigen Oelen (Pomadenöl u. s. w.) unterscheidet. Nichts wäre falscher, als dieses. Gewiss ist der Gehalt der Orangenblüthenöle an Anthranilsäuremethylester für den Geruchswerth und -charakter derselben von wesentlicher Bedeutung. Es gehört aber schon die geübte Nase des Fachmannes dazu, um ein Neroliöl vor und nach der vollsändigen Entfernung des Anthranilsäuremethylesters zu unterscheiden. Die intensiv riechenden Wasser- und Pomadenöle behalten, wenn der Anthranilsäuremethylester quantitativ entfernt worden ist, noch einen sehr charakteristischen Orangenblüthengeruch.

Die Untersuchung der Wasseröle und Pomadenöle wird durch die Entfernung des gesammten Gehaltes an Anthranilsäuremethylester sehr erleichtert. Der Werth dieser an sich so einfachen Methode zur quantitativen Bestimmung dieses Esters ist uns bei diesen vergleichenden Studien ganz besonders augenscheinlich gemacht worden. Es ist zu wünschen, dass mehr wie bisher die Arbeit der auf dem Riechstoffgebiete arbeitenden Chemiker darauf gerichtet wird, quantitative Bestimmungsmethoden einzelner Bestandtheile der ätherischen Oele auszuarbeiten. Die Erforschung der Zusammensetzung der natürlichen Riechstoffe wird dadurch ganz bedeutend erleichtert werden.

Leipzig, 29. August 1901, chemisches Laboratorium von Heine & Co.

---

[1]) Vgl. Ber. **34**, 297 u. Theulier, Bull. soc. chim. (3) **25**, 762 (1901).

Ueber Carbodiphenylimid;[1])

von

C. Schall.

Einwirkung von Fettsäuren.

Die von mir[2]) angegebene, fast momentane Carbanilidbildung aus α-Carbodiphenylimid und Eisessig kann nach Dains[3]) auf vorhergehender Anlagerung von 2 Essigsäuremolekülen beruhen, da er, bei Ersetzung des phenylirten Diimides durch Carbo-di-o-tolylimid, sym. Di-o-tolylharnstoff und Essigsäureanhydrid (mit Ameisen- statt Essigsäure an Stelle des letzteren Kohlenoxyd und Wasser) erhielt und demnach intermediäre Bildung von z. B. $(CH_3CO.O)_2:C:(NHC_7H_7)_2$ annahm.

Die Fettsäure dauernd mit dem Diimid zu verbinden, scheint ihm missglückt zu sein, gelingt indessen, wenn man zu gleichen Molekülen Eisessig und α-Carbodiphenylimid (am sichersten letzteres etwas im Ueberschuss) jedes für sich in nicht zu wenig Ligroïn aufnimmt, erstere Lösung vorsichtig zu letzterer setzt und über Nacht stehen lässt, oder etwas länger, bis sich genügend Krystalle abgeschieden haben. Aus verdünntem Alkohol erhielt man dann farblose, bis zu $^1/_2$ Cm. lange, durchsichtige Blätter, Schmelzp. 105°. Markanter Phenylisocyanatgeruch und Acetanilidbildung beim Erhitzen verriethen auch ohne Analyse, dass hier offenbar ein monoacetylirter, sym. Diphenylharnstoff (kaum ein Derivat desselben) vorliege. Der von Creath[4]) aus Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid bereitete schmolz bei 115°[5]). Kühne[6]) erhielt

---

[1]) II. Theil, I. Theil dies. Journ. [2] 58, 461, u. 61, 440.

[2]) Ber. 27, 2696 (1894).

[3]) Chem. Centralbl. 1899, 831. [4]) A. a. O. 8, 1181.

[5]) Ber. für $OC\begin{matrix}N(COCH_3)C_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}$ (?) $= C_{15}H_{14}N_2O_2$: Gef.:

	70,77	70,23 %
H =	5,56	5,77 „
N =	11,05	11,49 „.

[6]) A. a. O. 17, 2882.

denselben Körper aus Acetanilid und Phenylcarbimid. Man hat es hier wohl (wie folgt) mit einer allgemeinen Darstellungsweise nicht nur monacidylirter, sym. Diphenylharnstoffe, sondern auch der entsprechenden Thioharnstoffe zu thun, welche bei genügendem Erhitzen in monacidylirtes Amin und Phenylisocyanat, bezw. Phenylsenföl zu zerfallen scheinen.

Thioessigsäure liefert z. B. in erwähnter Art sehr leicht den von A. Deninger[1]) aus Thiocarbanilid mittelst Acetylchlorid in Pyridin, und von A. Hugershoff[2]) mittelst Essigsäureanhydrid bereiteten Monacetyl-Diphenylthioharnstoff (Acetyldiphenylisothiocarbamid nach Hugershoff), Schmelzp. 96°. — Noch leichter wirken aromatische Säuren. Carbodiphenylimid mit Benzoësäure geschmolzen entwickelt Phenylisocyanatgeruch, löst man Säure und α-Diimid zu gleichen Molekülen in Benzol, so scheidet sich alsbald reichlich ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, Schmelzp. 129°—130°, ab. Der Schmelzpunkt sinkt etwas bei wiederholter Umkrystallisation aus Benzol, nach einmaliger lag er bei 129°. Aus Alkohol feine, lange Nadeln.

Ber. für $CO\begin{matrix}N(COC_6H_5)C_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$ (?) $= C_{20}H_{16}N_2O_2$: Gef.:

C = 75,89		76,21 %
H = 5,11		5,83 „
N = 8,88		9,37 „.

Schon bei ca. 200° spaltet sich der Körper, wenn das hierbei erzeugte Phenylisocyanat unter vermindertem Drucke abdestillirt wird, völlig in dieses und zurückbleibendes Benzanilid (einmal umkrystallisirt Schmelzp. 161°. Ber. 7,12 % N; gef. 7,65 % N), welche Spaltung quantitativ verfolgt wurde. Er ist offenbar identisch mit dem von Dains (a. a. O.) aus Aethylisodiphenylharnstoff und Benzoylchlorid erhaltenen Körper, Schmelzp. 131°, für den dieser obige, sehr wahrscheinliche Formel eines Monobenzoyldiphenylharnstoffes annimmt.

Schliesslich vereinigt sich auch möglichst gereinigte Thiobenzoesäure, wie beschrieben, mit α-Carbodiphenylimid zu gelb-

---

[1]) Ber. 28, 1322. [2]) Ber. 32, 3655.

lichen Nädelchen, Schmelzp. 115°[1]), aus Weingeist, welche offenbar die noch unbekannte Monobenzoylverbindung des Thiocarbanilids vorstellen, da sie, in Pyridin gelöst, nach Deninger benzoylirt (a. a. O.), die gelben bei 169°—170° schmelzenden Nadeln von dessen Dibenzoylthiocarbanilid liefern.

Welche Structur zunächst den S. 261 allgemein als monacidylirte Diphenylharnstoffe bezeichneten Körpern zukommt, ob Isoharnstoffe vorliegen, $RCO.OC(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$ oder $\overleftarrow{HOC[N(COR)C_6H_5]}(NC_6H_5)$ u. s. w., ob bei ihrer Bildung Umlagerung stattfindet, dies zu entscheiden, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Schlussfolgerungen. Nach der Annahme von Dains (S. 261) und dem Dargelegten scheint ein starkes Bestreben zur Bindung des ersten und zweiten Fettsäuremoleküls seitens des α-Carbodiphenylimids vorhanden zu sein. Dessen Monohydrochlorid ist aber gegenüber der leichten Gewinnung von Sesqui- und Dihydrochlorid nach Lengfeld und Stieglitz[2]) nur unter besonderen Bedingungen (z. B. ungenügende Chlorwasserstoffmenge) zu erlangen. Aus diesen Chloriden lässt sich jedenfalls Diimid ohne merkliche Carbanilidbildung wieder abscheiden durch Lösen in nicht zu viel Pyridin, Vermischen mit viel Ligroïn, Ausschütteln des Pyridins und seines salzsauren Salzes mit Wasser und Verdunsten des Ligroïns. Auf diese Art behandelt lieferte das Hydrochlorid des Carbodi-p-tolylimids dieses selbst zurück.[3]) Es wurde ferner aus Phenyl-

---

[1]) Der Schmelzpunkt ist vielleicht nicht völlig genau wegen mikroskopisch erkennbarer Spuren eines hartnäckig anhaftenden Begleitkörpers.

[2]) Ann. Chem. 17, 107.

[3]) Bei früherer Fractionirung des α-Carbodi-p-tolylimids misslang weitere Reinigung durch Umkrystallisation oder Destillation (Ber. 25, 2892), auch Dains (a. a. O) erhielt so nur ein hellgelbes Oel. Durch rascheste Entschwefelung reinsten Sulfoharnstoffs, Abtreiben des Lösungsbenzols zuletzt auf offener Schaale (100°), also ohne Fractionirung, gelang aber die Umkrystallisation des durch Stehen und Reiben Krystallisirten und Abgepressten aus wenig Ligroïn. Durchsichtige, millimeterlange Krystalle, oder über 1 Cm. lange Prismen, geschmolzen zu langstrahligen Blättern, auch beim Animpfen mit den Mikrokrystallen erstarrend. Schmelzp. 57°—59°, bei Umkrystallisation oft etwas absinkend.

senföl und p-Amidobenzylalkohol (in Aether) der Thioharnstoff $S:C(NHC_6H_5)(NHC_6H_4CH_2OH)$ bereitet, mit Wasser aus Aceton gefällt, aus wässrigem (1:1) umkrystallisirt, Nädelchen (ber. 10,87 %, gef. 11,30 % N), Schmelzp. 157°—158°. Die entschwefelte benzolische, concentrirte und getrocknete Lösung schied mit Chlorwasserstoff offenbar zunächst das Hydrochlorid des entsprechenden Carbodiimids ab. Bei längerem Stehen, Filtriren, Kochen des Filtrirten mit Wasser entstand ein intensiv gelber hochschmelzender Körper (jedenfalls nicht der zugehörige Harnstoff). Dies kann auf die Existenz von 1 oder 2 NHC_6H_5-Gruppen in eben erwähntem Carbodiimid deuten, da Substanzen mit Amid- (vielleicht auch Imid-) und paragestellter CH_2OH-Gruppe mit Säuren eigenthümliche Körper liefern.[1]) — Aus anderen Gründen nimmt McCoy[2]) für das Monohydrochlorid des Carbodiphenylimids die Formel $Cl.C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$, d. h. ebenfalls eine $:NHC_6H_5$-Gruppe an (Anlagerung ohne Salzbildung). Diese, im besonderen Falle vorausgesetzt, sowie (nach bekannten, theoretischen Vorstellungen) durch Umwandlung aus $:C:NC_6H_5$ in $:C.NHC_6H_5$ beweglicher geworden, dürfte eben deshalb verstärkte Möglichkeit des Ausweichens bei der Anlagerung besitzen, mithin letztere erleichtern, d. h. im speciellen Falle die Bildung von Sesqui- und Dihydrochlorid, oder die Carbanilidbildung bei Fettsäuren (s. S. 263). Mit anderen Worten, die gegenseitige Stellung der 2 Phenyle in dem Diimidmolekül wäre einer der mitbestimmenden Factoren für ihr Vereinigungsbestreben mit fremden (vielleicht auch den eigenen) Molekülen.

Colloidales Carbodiphenylimid. Behandelt man ein schon sehr reines, halbfest gewordenes α-Carbodiphenylimid[3]) mit viel Ligroïn unter Stehenlassen und versetzt das erhaltene, mit letzterem tüchtig gewaschene, thontrockne, weisse Pulver mit zur Lösung ungenügenden Mengen reinen, kalten Benzols, so lässt dieses eine voluminöse, schleimige Masse zurück. Zur möglichsten Befreiung von Guanidin und Biguanid rührt man mit viel (wesentlich α-Diimid ausziehenden) Benzol an, schüttelt,

[1]) O. u. G. Fischer, Ber. 28, 880 und H. Kippenberg, das. 30, 1137.

[2]) Das. S. 1685.

[3]) Dies. Journ. [2] 58, 461.

filtrirt nach 1—2tägigem Stehen so gut es angeht mit der Saugpumpe. Die weissliche, halbflüssige Masse besitzt alsdann auf Thon gestrichen täuschend das Ansehen eines Gels (etwa desjenigen der Kieselsäure), trocknet wie dieses (wegen der Flüchtigkeit des Benzols relativ rasch) zunächst hornartig, in dünner Schicht durchsichtig ein, bekommt Risse und schrumpft dann, indem sie weiss und undurchsichtig wird, stark zu einzelnen, getrennten Partien (A) zusammen. — Auch das in Benzol Gelöste scheidet sich, nach Ligroïnzusatz bis zur Trübung und Stellen in Eiswasser über Nacht in flockig-gelatinöser, jetzt aber gut filtrirbarer Form ab (B). Nach Evacuirung über Paraffin schmolzen A und B (mikroskopisch betrachtet noch nicht völlig krystallinisch) ganz unscharf bei 150°—154° zu einer, nach dem Erkalten eigenthümlich zähflüssigen Masse. Geht (nach vorherigem, genügenden Erhitzen) mit Eisessig in nahezu reines Carbanilid über, indem Spuren von Fremdkörpern die Gelbildung bekanntlich erleichtern (hervorrufen) oder verhindern können.

Schlussergebnisse. Die amorphe γ-Form des Carbodiphenylimids vermag also analog der Kieselsäure festglasig und colloidal aufzutreten; labile Zustände, stark beeinflusst (vielleicht veranlasst) von geringen, ja geringsten Beimengungen, vor Allen den durch Auskochen oder Umkrystallisation schwerlich völlig zu beseitigenden Verbindungen des Anilins mit α-Diimid.[1]) Anilin vermag sich vielleicht mit mehr als 2 Mol. desselben zu nur im festen Zustande beständigen Körpern zu vereinigen. Nur ca. 7 %—8 % der Base in dem Diimid gelöst geben schon eine bei 7°—9° steifzähe Masse, und Pentaphenylbiguanid (Triphenylguanidin), mit dem Diimid zu gleichen (2) Molekülen zum amorphen Glas zusammengeschmolzen, stellt dadurch das Verflüssigungsintervall (gegen 100°) seines, durch plötzliche Erstarrung erhaltenen, gleichartigen Zustandes noch immer über 70°—80° (welcher letztere, in die liquide Form übergehend, durch Reiben krystallinisch wird). — Ebengenannte hochmolekulare Körper scheinen (selbst in Spuren) Uebergangszustände von α- nach γ- und β-Form mehr oder weniger festzuhalten, deren Eigenschaften (Löslichkeit u. s. w.) und dem-

[1]) Reindarstellung s. Ber. 27, 2697; dies. Journ. [2] 58, 461.

nach den Uebergang selbst modificirend, so dass das (in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, unter Reaction lösliche) Weith'sche, polymere Carbodiphenylimid[1]) in diesem Sinne als stabile β-Endform zu betrachten ist.[2]) — Durch Stehenlassen von α-Diimid in dünner Schicht, oder im Röhrchen, im Chlorcalcium-Exsiccator erhaltene glasige, sehr reine γ-Form kann ferner nach Obigem höher als bei 96°—99°[3]) erweichen, wird dann mehr analog dem β-Carbodi-p-tolylimid (a. a. O.) eigenthümlich gelatinös. Durch Ligroïn ist nun β-Diimid gewinnbar (dessen a. a. O. erwähnte Rückbildung aus γ-Form auch nicht glatt erfolgt), und bei stärkerem Erhitzen tritt fast völlige Umwandlung in α-Diimid ein (letztere zeigt schmelzendes Weith'sches Diimid gleichfalls).

Die Möglichkeit des colloidalen Zustandes dürfte die Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung beeinflussen.[4])

Gegenüber der leichten Umwandlungsfähigkeit des Carboallylphenylimids bei der Destillation[5]) und dem festglasigen Auftreten des Carboäthylphenylimids[6]), sowie dem allmählichen Trüb- und Kreidigwerden der Krystalle des Carbodi-p-tolylimids, ist schliesslich auffallend das so gut wie unveränderte Verhalten derjenigen eines von mir hergestellten Carbodi-o-brom-p-tolylimids, noch nach mehr als $^1/_2$ Jahr Aufbewahrung. Giebt die Reactionen der Diimide.

	Ber. für C : $(\overset{1}{N}C_6H_3\overset{2}{Br}\overset{4}{C}H_3)_2$:	Gefunden:		
C	47,47	47,97	47,60	48,10 %
H	3,16	4,00	—	—.

[1]) A. a. O. 58, 461.

[2]) Die Begünstigung der α-Diimid-Umwandlung durch kleine Anilinmengen (Ber. 27, 2699, Anmerk.) bezieht sich auf Beförderung des Festwerdens, auf die Reactionen beim Stehenlassen, und es muss daselbst heissen: Wenn man den cencentrirten, alkoholischen Auszug des Reactionsproduktes (mit viel verdünnter Salzsäure) abgiesst u. s. w. — Ebenso wird der Erfolg des Versuches (a. a. S. 2697, auch 2699) durch obengenante Beimengungen bestimmt und die damals mit zähflüssigem α-Diimid (a. a. O. 25, 2888) durch Alkohol bewirkte Ueberführung in β-Form scheint gleichfalls davon abhängig zu sein.

[3]) Ber. 26, 3064.

[4]) Paternò, Zeitschr. phys. Chem. 4, 457.

[5]) Dains, vgl. die von schwer fassbaren Bedingungen abhängige des Carbodi-p-tolylimids, Ber. 25, 2895.

[6]) Weith, a. a. O. 8, 1530.

Schmelzp. 76°—78° (aus Ligrin). Der entsprechende Sulfoharnstoff (aus m-Brom-p-toluidin[1]) und Thiophosgen) bildet gegen 170° unter anscheinend theilweiser Zersetzung schmelzende Krystalle (aus Alkohol).

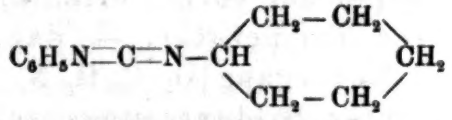
	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2Br_2S$:	Gefunden:
C	43,48	44,06 %
H	3,38	3,35 „
N	6,76	6,86 „
S	7,73	8,40 „.

Die Carbodiimide lassen endlich in ihren Derivaten optische Isomerie und virtuelle Tautomerie (v. Pechmann) voraussehen, ihre wahrscheinliche Polymerisation im festen Zustande[2]) kann zu hexasubstituirten Isomelaminen führen.

Zur Hydrirung von Carbodiimiden (Notiz).

Im Gegensatz zu Formamidin und Methylendiphenyldiimid, welche man als hydrirte Carbodiphenylimide betrachten kann, scheinen solche Diimide, welche im aromatischen Kern angelagerten Wasserstoff enthalten, noch nicht dargestellt zu sein.

Der v. Bayer'sche Phenyl-Hexamethylenthioharnstoff (Schmelzp. 147°[3]) gab durch Entschweflung in Aethylacetat mit Quecksilberoxyd, Abgiessen des ersteren und Auskochen damit an dieses Solvens nur den bei 180° schmelzenden Phenyl-Heyamethylenharnstoff ab. Führt man die Operation aber in siedendem Chloroform oder Benzol aus, so erhält man ein nach flüssigem α-Carbodiphenylimid riechendes Oel, welches mit Essigsäure gelöst alsbald in einen gegen 180° schmelzenden Körper, offenbar ebenerwähnten Harnstoff übergeht, demnach wohl ein im aromatischen Kern hydrirtes Carbodiphenylimid



vorstellt. Ferner erhält man als Derivat eines, in gleicher Art hydrirten Carbodi-α-naphtylimids das α-Naphtyldi-

[1]) Man begegnete bei dessen Reinigung Schwierigkeiten.
[2]) A. a. O. 27, 2261, 2699.
[3]) Ann. Chem. 178, 101.

α-tetrahydronaphtylguanidin $C_{10}H_7N = C(NHC_{10}H_{11})_2$, und zwar durch Entschweflung des Di-α-tetrahydronaphtylsulfoharnstoffs von Bamberger und Althausen[1]) mit α-Naphtylamin und Bleioxyd in alkoholischer Lösung (bis zur Nichtschwärzung von Ammonsilbernitrat). Krystallwarzen, bei Umkrystallisation aus Alkohol, kurze, mikroskopische, bei 177° bis 179° schmelzende Prismen.

	Berechnet für $C_{31}H_{31}N_3$:	Gefunden:
C	83,59	84,19 %
H	6,97	7,19 „
N	9,44	10,29 „.

Aus Di-α-naphtylsulfoharnstoff entsteht unter den gleichen Bedingungen (aber in sehr viel Benzol statt Alkohol gelöst) ein ca. 10° höher schmelzendes Guanidin.[2])

Ueber Wessel's Dicarbobase und ihre Spaltungsproducte.

Eine gekühlte Mischung von 2 Mol. öligem α-Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin in Benzol liefert, nach dessen Abdunstung bei Zimmerwärme und Verreibung mit etwas analog verflüchtigtem Aether, eine anscheinend trockne, in der Nähe von 100° unscharf schmelzende Masse, an der Luft allmählich, in Lösung rasch roth werdend (mit obigem Hydrazin bei 120° fast nur Anilguanidin liefernd). — Bis ca. 140° roch ein Tropfen der theilweise festgewordenen Schmelze deutlich nach Anilin und enthielt Wessel's Dicarbobase (Schmelzp. 204°); bei ca. 190° war Alles klar geschmolzen und reichlich letztere gewinnbar. Dieses Verhalten befürwortet die alte Formel $C_{32}H_{28}N_6$ der ebengenannten Base für den Körper der vorhin erläuterten Darstellung bei niederer Temperatur, — dagegen Anilinabspaltung und Uebergang in $C_{26}H_{21}N_5$ bei höheren Wärmegraden unter Bildung eines schon[3]) vermu-

---

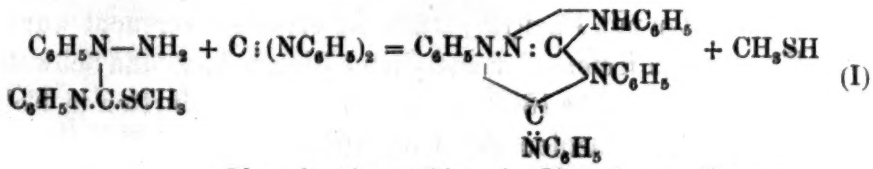
[1]) Ber. 21, 1794.

[2]) Eigenthümliche Körper (auf hydrirte Carbodiphenylimide deutend) bildeten sich auch bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf s. Z. technisch bezogenes Carbodiphenylimid.

[3]) Dies. Journ. [2] 61, 443 u. 444.

theten Triazols, d. h. der als Wessel's Dicarbobase bekannten Substanz.[1])

Damit steht im Einklang die von mir inzwischen beobachtete reichliche Erzeugung derselben unter Mercaptanentwicklung aus Carbodiphenylimid und dem Methyläther des α-Diphenylthiosemicarbazids[2]). — Bei Annahme der Constitution des α-Aethers nach Busch und Holzmann und des Ausschlusses intermediärer Spaltungsprocesse hätte man:



(I)

Phenylimido-1,4-Phenyl-3-Phenylamido-Triazolon.

Gleiche Gewichte ($^1/_2$ Grm. ca.) etwas röthlich gefärbten Aethers und Diimids wurden bei 120°—140° (Aufschäumen, starker Mercaptangeruch), schliesslich bis auf 190° und bis zu fast sistirender Gasentwicklung erhitzt. Aufnahme in siedendem Benzol, Abdampfen, Verreiben mit Aether, Umkrystallisation des krystallinisch Gewordenen aus Toluol, eingehende Prüfung (durch Monacetylderivat u. s. w.), dass wirklich Dicarbobase vorlag. Der Aetherrückstand war zum Theil glasartig und

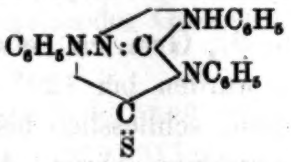
---

[1]) Die für $C_{32}H_{28}N_6$ (Salze und Substitutionsderivate nach dieser Formel) vorliegenden Analysen schmiegen sich auch $C_{26}H_{21}N_5$ an. — Bisher nicht veröffentlichte Mol.-Gewichtsbestimmungen sprechen nicht dagegen. — Das von Wessel selbst als etwas anormal angesehene salzsaure und Platindoppelsalz (Ber. 21, 2276 (1888) werden, gemäss seinem Analysenbefund, normal [$(C_{26}H_{21}N_5)HCl$, gef. 8,73 % und 8,63 % HCl (a. a. O), ber. 8,29 %, ferner $(C_{26}H_{21}N_5)_2H_2PtCl_6$, gef. 16,56 %, ber. 16,02 % Pt]. — Acetyl- und Benzoylverbindung bleiben auch mit der neuen Formel Mono-Derivate. — Das Gleiche gilt für die von Marckwald und Wolff (a. a. O. 3119) analysirte Pikrinsäureverbindung. [$C_{26}H_{21}N_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ber. 17,73 %, gef. 17,76 % N.] Bei der Tolyldicarbobase (dies. Journ. a. a. O. 446), bisher von mir zweifelhaft = $C_{34}H_{32}N_6$ gesetzt (und ihrem Monacetylderiyat), stimmen die vorliegenden Zahlen auch auf Abspaltung von 1 Mol. Anilin oder p-Toluidin, besser auf letzteren Fall diejenigen für salzsaures und Platindoppelsalz (Wessel). Somit sind auch hier alle vorhandenen experimentellen Daten vereinbar mit der neuen Auffassung.

[2]) W. Marckwald, Ber. 25, 3109; M. Busch u. H. Holzmann, das. 34, 335).

roch, stärker erwärmt, noch nach Mercaptan (Additionsproduct aus dem Semicarbazid und Diimid?). — Vielleicht spricht die weiter beobachtete Dicarbobasenbildung aus Phenylcyanamid und Anilguanidin unter Ammoniakentwicklung auch für obiges Schema I, nicht bloss für die Guanidinzersetzung.[1])

Die Dicarbobase wäre demnach das Phenylimidoderivat eines Triazolons, d. h. ihr Spaltungsprodukt[2]) (welches letztere auch durch Condensation von Diphenylallophansäureester mit Phenylhydrazin zu erhalten versucht wurde). Die Körper aus freier oder acetylirter Dicarbobase und Schwefelkohlenstoff (Schmelzp. 180°, bezw. 157°—158°[3]) dürften in Folge dessen ein Thiotriazolon der Constitution



(II)

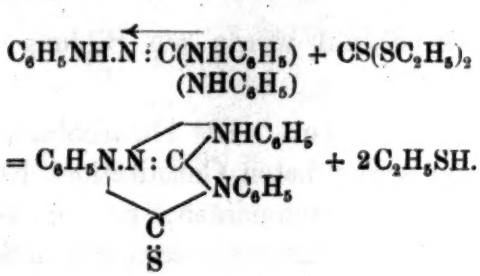
und das zugehörige Monacetylderivat vorstellen. (Erstere Formulirung schon von Busch und Holzmann (a. a. O.), unter Vorbehalt, einem Produkt aus dem Methyläther des β-Diphenylthiosemicarbazids und Phenylsenföl gegeben.)

Die Entschweflung des vermuthlichen Thiotriazolons (Schmelzp. 180°) scheint erst in hoher Temperatur zu erfolgen, seine Krystalle sehen denen des Spaltungsproduktes der Dicarbobase (Schmelzp. 161°, s. o.) sehr ähnlich, dasselbe gilt für die beiderseitigen Acetylderivate, deren Darstellung durch directe Acetylirung übereinstimmend misslang.

Hauptsächlich spricht aber für obiges Schema (II) die allem Anschein nach gelungene Synthese eines solchen Triazolons aus gleichen Molekülen Anilguanidin (3,7 Grm.) und Diäthyltrithiocarbonat (2,3 Grm.) unter Mercaptanabspaltung (da Thiophosgen an Stelle des Trithiokohlensäureesters bis jetzt nicht zum Ziele führte):

---

[1]) Marckwald u. Wolff, Ber. 25, 3116.
[2]) Dies Journ. [2] 61, 443.
[3]) Das. S. 444.



Ungefähr 2stündiges Erhitzen genannter Componenten (von 170° langsam auf 185° und schliesslich bis auf 200°) erzeugte, unter mässigem Schäumen, thatsächlich starken Mercaptangeruch.[1]) — Die zähflüssige Schmelze lässt man besser auf dem Wasserbade bei starkem Luftzug fest werden, ehe man mit mässiger Menge siedenden Weingeists, unter Salzsäurezusatz, von Dicarbobase und Anderem trennt und den Rückstand wiederholt, unter einmaligem Kochen mit Kupferpulver, bis zu constantem Schmelzp. 180° umkrystallisirt. Man erhielt über 1 Grm. der charakteristischen, mehr oder weniger radial gestellten, schwefelhaltigen, spitzen Nädelchen, gleich denen des Körpers aus Dicarbobase und Schwefelkohlenstoff (s. o.).

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4S$:	Gefunden:	
C	69,69	69,43	69,00 %
H	4,69	5,48	4,25 „
N	16,31	17,00	—.

Mol.-Gew. berechnet 344, gefunden (in Benzol, ebullioskopisch) 375 und 356.

Von einer Wiederholung der etwas zu hoch gerathenen N-Bestimmung glaubte man absehen zu dürfen.

Dasselbe Thiotriazolon scheint der Aether zu enthalten, mit welchem Wessel die Schmelze gleicher Moleküle Anilguanidin und Phenylsenföl behandelte.[2]) Das im Aether Unlösliche lieferte ihm einen Körper $C_{26}H_{23}N_5S$ (Schmelzp. 175°. — 71,32 % C, 5,31 % H, 16,05 % N, 7,32 % S, Mol.-Gew. = 437), der glatten Vereinigung der Componenten entsprechend (oder derjenigen von Carbodiphenylimid und α-Diphenylthiosemicarbazid vielleicht). Durch Anilinabspaltungen aus einem

[1]) Nachweis durch Bleipapier, Busch u. Holzmann a. a. O.

[2]) Wessel, a. a. O. 2278 und dies. Journ. [2] 61, 444.

solchen Additionsprodukt würde die Bildung obigen Thiotriazolons erklärbar.[1])

Schlussfolgerungen. Die Dicarbobase zeigt (auch im Einklang mit der vermutheten Constitution) Reactionsanalogie zu den aromatischen Guanidinen, so im Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und gegenüber organischen Säureanhydriden, welche letzter acidylirend, aber auch spaltend, z. B. bei dem Diphenylguanidin und der Dicarbobase wirken.[2]) — Sogar $^1/_2$ stündige Behandlung mit kochender Essig- oder geschmolzener Benzoësäure erzeugt Krystallbildung vom Aussehen derjenigen des Spaltungsprodukts und dürfte diese Reaction wohl eine Rolle spielen bei der Zerlegung der Dicarbobase mittelst Säureanhydrid und Sodalösung.[3]) — Auch der Zerfall bei Acetylirung von Anilguanidin und Anildi-p-tolylguanidin[4]) gehört hierher.

Durchgreifendere Zersetzung scheint dagegen Salzsäure (bei obigen Guanidinen und Dicarbobase) und alkoholisches Kaliumsulfhydrat bei dieser[5]) zu veranlassen. Kochendes alkoholisches Kali und Schwefelwasserstoff (bei 180°) vermochte ich dagegen bei letztgenannter Base nicht zur Wirkung zu bringen. Die bis jetzt misslungene Bildung derselben aus asym. und sym. Monacidylphenylhydrazinen und 2 Mol. Carbodiphenylimid ist im ersteren Fall auf Grund ihrer oben sich ergebenden Constitution zu verstehen, im zweiten können die intermediär gebildeten Anilguanidine[6]) durch Tautomerie andere Atomverkettung als die a. a. O. gegebene besitzen. Das Schema des Jodalkylats der Dicarbobase ist zunächst bezüglich der Anlagerungsstelle des Jodmethyls

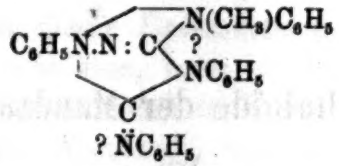
---

[1]) Anilguanidin zu genannten Synthesen bequem und genügend rein darstellbar durch Zugabe der berechneten Phenylhydrazinmenge zu der entschwefelten, kalt filtrirten Sulfocarbanilidlösung und rasche Abdestillation des Benzols über freiem Feuer im schräg stehenden Rundkolben (mit eingeworfenen Thonsplittern) bis auf einen kleinen Rest. — Derselbe ist nach dem krystallinisch Werden auf dem Wasserbad mit Aether zu waschen. — Vollendete Entschwefelung erkannte ich auch ohne Ammonsilbernitrat am raschen Absetzen des geschwefelten Metalls. (Auf 5 Grm. Sulfocarbanilid 3—5 Grm. gelbes Quecksilberoxyd.)

[2]) Ber. 26, 1189; dies. Journ. [2] 61, 443.

[3]) Ber. 26, 1188. [4]) Dies. Journ. [2] 61, 446.

[5]) Das. S. 445. [6]) Das. 58, 462.



und die Spaltung des Alkylats[1]) durch alkoholisches Kali hinsichtlich etwaigen Auftretens von Anilin neben Alkylanilin zu untersuchen (ev. auf intermediäre Bildung einer Pseudoammoniumbase).

Desgleichen auf Anlagerung in Lösung, oder Isomerie, oder beides zugleich die monacetylirte Dicarbobase[2]). Aus Alkohol entstand fast immer zunächst ein bei ca. 155° schmelzender Körper, welcher amorph glasartig erstarren kann, alsdann mässig erwärmt sich wieder verflüssigt, mit Glasfaden im Capillarrohr gerieben kleinkrystallinisch wird und nun beträchtlich höher als 155° den liquiden Zustand annimmt, aus Alkohol wieder den Schmelzp. 155° zeigt. Wird aus Aether statt Alkohol zweimal umkrystallisirt, so ist aber der Schmelzp. 170°—172°, aus amorph in krystallinisch übergeführt 171°—172°. Bei fortgesetzter Umlösung aus Alkohol (a. a. O.) und sehr reiner Substanz erhält man zuweilen auch aus diesem Solvens den a. a. O. angegenen Schmelzp. von 174°.

Meine bisherigen Arbeiten über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Carbodiphenylimid haben nun ein in gewisser Hinsicht abschliessendes Resultat ergeben. In genannter Einwirkung könnte eine Darstellungsmethode und vielleicht eine allgemeine von Triazolonen, Thiotriazolonen und deren Phenylimidoderivaten vorliegen.

Zürich, Universitätslaboratorium.

---

[1]) A. a. O. 61, 444. [2]) Ber. 26, 1182.

Ueber die Alkaloïde der Mandragorawurzel;

von

O. Hesse.

Vor etwa $1^1/_2$ Jahren machte M. Wentzel[1]) die Mittheilung, dass er in der Mandragorawurzel ein Hyoscin aufgefunden habe, welches die von Ladenburg[2]) dafür angegebene Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ besitze. Da jedoch nach meinen Untersuchungen ein solches Hyoscin in der Natur nicht vorkommt, so erlaubte ich mir Hrn. Prof. Thoms, in dessen Laboratorium diese seltsame Entdeckung gemacht sein sollte, darauf aufmerksam zu machen, dass im vorliegenden Fall ein Irrthum vorliegen müsse, erhielt aber umgehend die Antwort, dass es damit seine volle Richtigkeit habe, und dass Wentzel, noch beschäftigt mit dieser Untersuchung, in seiner späteren Dissertation die genannte Entdeckung begründen werde.

Diese Dissertation erschien nun am 3. November 1900. Wentzel macht in derselben durch gesperrte Schrift bekannt, dass die Nebenbase des Hyoscyamins in der Mandragorawurzel der empirischen Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ entspreche, und dass er somit den wichtigen Nachweis erbracht habe, dass ein Hyoscin von der Zusammensetzung, wie sie Ladenburg für ein solches ursprünglich angenommen habe, wirklich existire. Wentzel stützt sich dabei auf die Resultate einer grösseren Anzahl von Analysen, welche allerdings sehr gut zu den berechneten Werthen der beigesetzten Formeln stimmen.

Da nun, nach allem zu urtheilen, von Wentzel eine correcte Untersuchung des fraglichen Gegenstandes, zunächst wenigstens, nicht zu erwarten war, und ich ein wissenschaftliches Interesse an der genauen Kenntniss des Hyoscins habe, so hielt ich es für meine Pflicht, jene Wurzel in dieser Richtung von neuem zu untersuchen.

---

[1]) Vortrag, gehalten von Wentzel in der December-Sitzung 1899 der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft in Berlin (Süddeutsche Apothekerzeitung 44, 42 [19. Jan. 1900]).

[2]) Ann. Chem. 206, 299.

Das Resultat dieser Untersuchung, soweit das fragliche Alkaloïd in Betracht kam, habe ich am 11. März 1901 Hrn. Prof. Thoms mitgetheilt und ist dasselbe seitdem von Thoms in Gemeinschaft mit Wentzel[1]) bestätigt worden. Mit Staunen entnehme ich aber deren Mittheilung, dass die analytischen Resultate, welche Wentzel erzielte, auf ein Gemenge von Skopolamin (d. i. Hyoscin) und Hyoscyamin bezogen werden müssten.

Diese überaus unglücklich gewählte Erklärung gründet sich auf das Resultat der Fällung einer mangelhaft bereiteten Lösung durch Goldchlorid. Allein Wentzel erhielt nicht nur seine Lösung frei von Hyoscyamin, sondern stellte aus derselben auch das betreffende Alkaloïd in einer Form dar, die überaus leicht einen etwaigen Gehalt von Hyoscyamin, wenn ein solcher anfänglich doch vorhanden gewesen wäre, beseitigen lässt. Schon ein einmaliges Umkrystallisiren des bromwasserstoffsauren Salzes aus Wasser würde genügt haben, den etwaigen Hyoscyamingehalt an die Mutterlauge überzuführen. Nun hat aber Wentzel sein Bromhydrat wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und in den betreffenden Mutterlaugen nur Hyoscin, keineswegs Hyoscyamin mittelst Goldchlorid nachweisen können, was klipp und klar beweist, dass überhaupt kein Hyoscyamin in dem syrupförmigen Alkaloïd, wie es Wentzel aus der nochmals mit Natriumbicarbonat alkalisirten Lösung erhielt, zugegen war. Es ist daher die Behauptung, Wentzel habe zu seinen bezüglichen Analysen hyoscyaminhaltiges Material verwendet, gänzlich aus der Luft gegriffen. Thatsächlich arbeitete Wentzel mit absolut reinem Alkaloïd, das er einfach unrichtig analysirte. Diese Resultate liefern aber zur Geschichte des in der Phantasie einiger Chemiker existirenden „Hyoscins von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$“ einen so lehrreichen Beitrag, dass ich nicht umhin kann, dieselben unten näher anzuführen.

Wentzel unterwarf 20 Kgrm. trockner Triestiner Mandragorawurzel zu seinem, in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuche. Die zerkleinerte Wurzel wurde mit durch Weinsäure angesäuertem Alkohol oder Wasser ausgezogen, die Lösung im

[1]) Ber. 34, 1023.

Vacuum concentrirt, der Rückstand mit Sand vermischt und nun mit Wasser ausgezogen. Die so erhaltene, sauer reagirende Lösung wurde nach einander mit Petroläther und Aether gewaschen, dann mit Natriumbicarbonat alkalisirt und zweimal (A und B) mit Aether ausgezogen, hierauf mit genügend Soda vermischt und abermals wiederholt mit Aether extrahirt.

Der Auszug A lieferte 3 Grm. eines syrupartigen Alkaloïds von süsslich narkotischem Geruche. Der Auszug B bildete dagegen eine braune gelatinöse, bei 69° schmelzende Masse. Letztere wurde in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Natriumbicarbonat alkalisirt und nun wieder mit Aether extrahirt. Es gelang so, noch 5 Grm. syrupartiges Alkaloïd zu gewinnen, das dem in A erhaltenen gleich kam. Nach Zusatz von Pottasche wurde noch eine Fraction (2,5 Grm.) erhalten, die aus Aether in glänzenden Nadeln krystallisirte und ein Goldsalz vom Schmelzp. 162° lieferte. Dagegen ergab A ein Goldsalz vom Schmelzp. 198°, bei welcher Temperatur zugleich Schäumen eintrat. Aus dem syrupartigen Alkaloïd stellte sodann Wentzel durch Sättigen desselben mit Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid dar, welches er, um es für die Analyse geeignet zu machen, so oft aus Wasser umkrystallisirte, bis es die Eigenschaft zeigte, im Exsiccator in kurzer Zeit unter Zerfall der Krystalle sein Krystallwasser abzugeben.

Um nun diese Untersuchung Wentzel's genau controlliren zu können, war es nöthig, sich möglichst an dessen Vorschriften zu halten.

Ich bin deshalb ebenfalls von 20 Kgrm. trocker Triestiner Mandragorawurzel ausgegangen, die ich in derselben Weise bezog wie Wentzel. Ich möchte hier anfügen, dass diese Wurzel von *Mandragora officinalis* (Miller) stammt, die im Gebiet des Mittelmeeres häufig vorkommt. Zwar unterscheidet dort Bertoloni zwischen *Mandragora vernalis*, *M. officinarum* und *M. autumnalis*, allein diese Unterscheidung hat nicht allgemeinen Anklang und sogar bedeutenden Widerspruch gefunden. Ueberhaupt scheint die Artenfrage bezüglich der Mandragora noch nicht ganz gelöst zu sein.

Diese Wurzel wurde nun ebenfalls zerkleinert. Da es mir für vorliegenden Zweck nur darauf ankam, die durch

Soda abscheidbaren Alkaloïde der Mandragorawurzel, insbesondere das fragliche Hyoscin kennen zu lernen, so habe ich dieselbe mit genügend Sodalösung befeuchtet und am Rückflusskühler mit Aether extrahirt. Es wurde so eine grünlichbraune Aetherlösung erhalten, die sich über einer kleinen Menge einer schwarzbraunen blau fluorescirenden Lösung befand, welch' letztere im wesentlichen eine Auflösung von Scopoletin (= Chrysatropasäure, Geissospermasäure, β-Methyläsculetin, 4-Oxy-5-Methoxycumarin) in Sodalösung war. Durch Säure liess sich das Scopoletin abscheiden und mittelst Aether gewinnen. Die grössere Menge von diesem Körper blieb jedoch im Aether gelöst, von deren Gewinnung indess abgesehen wurde.

Die Aetherlösung wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt behandelt, solange letztere noch Alkaloïd aufnahm, dann die saure Lösung mit Natriumbicarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, und anstatt mit Aether, wie Wentzel that, der Bequemlichkeit halber mit Chloroform extrahirt. Ich möchte hier beifügen, dass Thoms und Wentzel in der neulichen Wiederholung der Wentzel'schen Versuche es ebenso gehalten haben, und dann in Chloroformlösung ausser dem syrupförmigen Alkaloïd etwas Hyoscyamin erhielten. Auch ich erhielt in dieser Lösung etwas Hyoscyamin. Deshalb wurden die Basen, wie auch Wentzel gethan hat, nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und wurde dann bis zur deutlichen Alkalescenz der Lösung Natriumbicarbonat hinzugefügt. Chloroform nahm nun nur syrupförmige Basen auf, während die geringe Menge Hyoscyamin, welche in die erste Extraction hineingerathen war, in der wässrigen Lösung gelöst blieb und daraus auf Zusatz von Natriummonocarbonat und erneutem Chloroform gewonnen werden konnte.

Die syrupförmige Alkaloïdfraction.

Das bei der Destillation der ersteren Chloroformlösung zurückbleibende Gemenge von Basen, welches bei der Wiederholung der Abscheidung der Alkaloïde durch Natriumbicarbonat erhalten wurde, wog 13,5 Grm. Dasselbe wurde genau mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, wobei eine gegen 2 Grm.

betragende braune amorphe Masse zurückblieb, die sich in überschüssiger Bromwasserstoffsäure mit brauner Farbe löste. Ammoniak erzeugte in dieser Lösung einen braunen amorphen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Goldchlorid einen braunen harzigen Niederschlag erzeugte, während gleichzeitig Reduction von Gold stattfand. Ich habe diese Masse wegen ihrer nicht gerade zur Untersuchung einladenden Eigenschaften nicht weiter berücksichtigt.

Die klar filtrirte bromwasserstoffsaure Lösung, welche vollkommen neutral reagirte, wurde bei gelinder Wärme concentrirt und liess bald 11,5 Grm. schön krystallisirtes Bromhydrat gewinnen, das durch Absaugen von der dunkelbraunen Mutterlauge getrennt werden konnte. Nach einer vorläufigen Bestimmung enthielt dieses Salz gegen 12 % Krystallwasser. Das Salz wurde fein zerkleinert, im Exsiccator getrocknet und dann mit Aceton aufgekocht, wobei nach dem Erkalten 7,6 Grm. wasserfreies, blendend weisses Bromhydrat erhalten wurde. Aus der Mutterlauge hiervon, sowie aus der ersteren dunkelbraunen Mutterlauge wurde zusammen noch 1,5 Grm. wasserfreies Bromhydrat gewonnen, das mit dem ersteren übereinstimmte, während die nunmehrigen Mutterlaugen nichts mehr von diesem Salze gewinnen liessen; dieselben waren, wie sich später herausstellte, ganz frei von diesem Salze.

Obgleich das fragliche Salz, welches bei 194° schmolz, vollkommen zur Analyse geeignet war, so habe ich es, weil Wentzel sein Salz erst nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser hierzu für geeignet fand, ebenfalls aus Wasser umkrystallisirt. Jedoch genügte schon ein einmaliges Krystallisiren desselben aus Wasser, weil es nun die Eigenschaften besass, welche Wentzel von dem vollkommen reinen Bromhydrat voraussetzt. Den Schmelzpunkt des im Exsiccator vollkommen verwitterten Salzes fand ich wieder zu 194°, während Wentzel 197° findet.

Die Analyse dieses Salzes ergab Folgendes:

0,2915 Grm. zerkleinertes Salz, erst im Exsiccator, dann bei 100° getrocknet (wobei jedoch kein Verlust mehr stattfand), gaben 0,0365 Grm. H_2O.

0,4008 Grm., anfänglich bei 60°, dann bei 100° getrocknet, gaben 0,0490 Grm. H_2O.

0,258 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5005 Grm. CO_2 und 0,137 Grm. H_2O.

0,3515 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,172 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr + $3H_2O$:	$C_{17}H_{23}NO_3$, HBr + $3H_2O$:
$3H_2O$	12,33	12,74 %.

Gefunden:

Hesse:		Wentzel:
12,52	12,23	12,50 %.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr:	$C_{17}H_{23}NO_3HBr$:
C	53,10	55,10 %
H	5,78	6,55 „
Br	20,81	21,60 „.

Gefunden:

Hesse:		Wentzel:
52,90	55,04	55,00 %
5,95	6,40	6,67 „
20,82	21,51	21,40 „.

Durch verdünnten Alkohol erhielt Wentzel aus diesem Salze ein Salz mit 2 Mol. Krystallwasser. Dasselbe, welches ich schon früher aus Hyoscinbromhydrat darstellte, hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass es sein Krystallwasser weder im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° zum geringsten Theil verliert und überhaupt sein Krystallwasser sehr schwer entlässt. Wird es sogleich erhitzt, so schmilzt es gegen 90° in seinem Krystallwasser, und nun ist ein anhaltendes Erhitzen auf 100° nöthig, bis dass das Gewicht constant bleibt.

Ich habe es für überflüssig gehalten, das betreffende Salz, aus dem fraglichen Mandragoraalkaloïd dargestellt, zu analysiren, und gebe daher nur die betreffenden Resultate Wentzel's.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr + $2H_2O$:	$C_{17}H_{23}NO_3$, HBr + $2H_2O$:	Gefunden: Wentzel:	
C	48,54	50,21	50,67	50,68 %
H	6,25	6,96	6,73	6,78 „
Br	19,03	19,68	19,73	19,68 „.

Wentzel erwähnt noch ein Salz mit 1 Mol. H_2O (ber. 4,48 %) und fand in einem solchen 3,68 % Krystallwasser.

Man erhält dieses Salz, wenn man das 2 oder 3 Mol. H_2O enthaltende Salz aus 93—95 procent. Alkohol umkrystallisirt. Ich habe es indess unterlassen, diese Probe mit dem aus Mandragorawurzel erhaltenen Alkaloïd bezw. Bromhydrat desselben vorzunehmen. Dagegen habe ich das wasserfreie Salz durch Kochen der gewässerten Salze mit Aceton dargestellt, wie oben erwähnt.

Das Goldsalz. Dasselbe bildet nach Wentzel kammförmige Krystalle, welche bei 198° unter Schäumen schmelzen. Jedoch soll sich der Schmelzpunkt desselben durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser auf 204°, ja selbst auf 206° erheben. Auch Thoms und Wentzel geben neuerdings 204° als Schmelzpunkt dieses Salzes an.

Ich habe das betreffende Goldsalz sehr oft aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, aber eine Erhöhung des Schmelzpunktes desselben nicht bemerken können. Das durch Fällung erhaltene Goldsalz schmolz bei 198° unter Schäumen und zeigte diese Eigenschaft auch noch, nachdem es fünfmal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt war.

0,227 Grm. Substanz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2648 Grm. CO_2, 0,0735 Grm. H_2O und 0,0697 Grm. Au.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{17}H_{21}NO_4$, $AuCl_4H$:	$C_{17}H_{23}NO_3$, $AuCl_3H$:	Hesse:	Wentzel:	
C	31,71	32,42	31,77	32,11	32,15 %
H	3,45	3,85	3,62	4,12	4,22 „
Au	30,66	31,30	30,79	31,29	31,48 „.

Von Wichtigkeit war die hydrolytische Spaltung dieser Base, welche Wentzel in der von Ladenburg angegebenen Weise ausführte, auch wie dieser ein Platinsalz in orangerothen Prismen erzielte, das angeblich wasserfrei war und die von Ladenburg für sein „Pseudotropinplatinsalz“ aufgestellte Formel ergab, obgleich nach Lage der Dinge Oscinplatinsalz zu erwarten war. Letzteres verlangt bei 100° getrocknet:

	Berechnet:	Wentzel fand:
C	26,67	27,56 %
H	3,93	4,84 „
Pt	27,06	28,30 „.

Ich habe nun die Spaltung der fraglichen Base genau nach der von Wentzel befolgten Art vorgenommen. Dazu

dienten ebenfalls 2 Grm. bromwasserstoffsaures Salz, nur habe ich, nachdem Barytwasser 10 Stunden lang auf diese Base bei 60° eingewirkt hatte, die Spaltbase zunächst durch Chloroform weggenommen, dann die wässrige Barytlösung mit Salzsäure übersättigt und die organische Säure ausgeäthert, welche in Tropasäure bestand.

Andererseits gab die Chloroformlösung bei ihrer Destillation einen Rückstand, der bald krystallinisch erstarrte und aus Oscin bestand, dessen Schmelzpunkt zu 106° gefunden wurde.

0,194 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,4395 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C	61,86	61,78 %
H	8,46	8,39 „ .

Die Spaltbase, welche bei der Hydrolyse dieses Alkaloïds entsteht, ist daher nicht nach $C_8H_{15}NO$ zusammengesetzt, wie Wentzel gefunden haben will, sondern nach $C_8H_{13}NO_2$.

Wentzel führt noch das optische Verhalten des wasserfreien Bromhydrats an. Derselbe fand bei dem ganz frisch dargestellten Salz, welches aus verdünntem Alkohol krystallisirt war, also anfänglich 2 Mol. Krystallwasser enthielt, bei 15° $[\alpha]_D = -32{,}27$ bis $-32{,}92°$, bei einem ein Jahr altem Hydrobromid dagegen $[\alpha]_D = -25{,}79°$.

Das frisch bereitete Bromhydrat des aus Mandragorawurzel erhaltenen Alkaloïds ergab mir bei $t = 15°$, $c = 8$ (wasserfrei), $[\alpha]_D = -25{,}9°$. A. a. O. wurde indess gezeigt[1]), dass dieses Alkaloïd unter Umständen auch ein Bromhydrat bilden kann, das wasserfrei in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -32{,}9°$ zeigt.

Aus allem ergiebt sich somit, dass die Mandragorawurzel das seit 1881 bekannte Hyoscin $C_{17}H_{21}NO_4$ enthält.

Den Gehalt der lufttrocknen Wurzel an diesem Alkaloïd fand ich zu rund 0,04 %, während Wentzel annähernd 0,03 % erhielt.

---

[1]) Die Abhandlung, auf welche Hr. Dr. Hesse verweist, kann wegen Platzmangels erst in einem Octoberhefte erscheinen (sie ist schon Mitte Mai d. J. abgeschlossen gewesen). E. v. Meyer.

Die Mutterlauge des Hyoscinhydrobromids.

Die fragliche Mutterlauge wurde mit etwas Schwefelsäure versetzt, dann mit Natriumbicarbonat bis zur Alkalescenz versetzt und mit Chloroform extrahirt. Die Chloroformlösung hinterliess nun bei der Destillation einen bräunlichen, öligen Rückstand, der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. In Aceton löst sich dieses Bromhydrat ziemlich leicht. Durch Chlorsilber wurde das Alkaloïd in das Chlorhydrat übergeführt und dasselbe mit Goldchlorid fractionirt. Dabei wurde ausschliesslich ein Goldsalz in kleinen Krystallen erhalten, welche vollständig verschieden von denen des Hyoscingoldsalzes waren und bei 174° ohne Schäumen schmolzen. Dasselbe erwies sich als Pseudohyoscyamingoldsalz.

0,243 Grm., im Exsiccator getrecknet, gaben beim Verbrennen 0,288 Grm. CO_2, 0,0895 Grm. H_2O und 0,0762 Grm. Au.

	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3$, $AuCl_4H$:	Gefunden:
C	32,42	32,33 %
H	3,85	3,89 „
Au	31,34	31,35 „.

Aus dem restirenden Salze wurde sodann das Gold durch Schwefelwasserstoff weggenommen und aus der vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreiten Lösung die Base durch Soda und Chloroform abgeschieden. Es wurde wieder ein bräunlichgelbes Oel erhalten, das aber jetzt deutlich Neigung zur Krystallbildung zeigte. Wegen der zu geringen Menge der Base wurde indess die Krystallbildung derselben nicht weiter verfolgt, sondern die Base in der geringsten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Platinsolution vermischt, wobei ein blassgelber, flockiger, später aber dicht werdender Niederschlag erhalten wurde.

0,1825 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0065 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0352 Grm. Pt.

	Ber. für $(C_{17}H_{23}NO_3)_2$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$:	Gef.
Pt	19,02	19,28 %
$2H_2O$	3,51	3,55 „.

E. Merck, welcher dieses Alkaloïd in *Duboisia myoporoides* auffand, in welcher es ebenfalls das Hyoscyamin und Hyoscin

begleitet, erhielt für das betreffende Platinsalz das gleiche Resultat.

Aus 20 Kgr. Mandragorawurzel wurden nahezu 1,5 Grm. Pseudohyoscyamin, also etwa 0,01 %, erhalten.

Die Lösung, aus welcher das Pseudohyoscyamin durch Natriumbicarbonat abgeschieden worden war, wurde nun mit Soda vermischt und mit Chloroform extrahirt, welches bei der Destillation gegen 0,7 Grm. eines bräunlichen öligen Alkaloïds zurückliess. Dasselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, und diese Lösung mit Goldchlorid fractionirt. Die erste Fraction war anfänglich klebrig, wurde jedoch bald fest; dieselbe sinterte sehr stark bei 115°, schmolz aber erst bei 124°—126°; die zweite Fraction war pulverig, deutlich krystallinisch und schmolz bei 124°—126°; die dritte Fraction endlich, welche sehr gering war, zeigte dieselben Eigenschaften wie die zweite Fraction.

Von einem Umkrystallisiren oder Umlösen dieser drei Fractionen aus Wasser musste abgesehen werden, da dieselben in heissem Wasser schmolzen und unansehnlich wurden, auch sich nur mässig darin lösten. In Alkohol lösten sich diese Fractionen leicht, beim Verdunsten wurden indess nur amorphe Massen erhalten.

0,248 Grm. erster Fraction, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,280 Grm. CO_2, 0,078 Grm. H_2O und 0,082 Grm. Au.

0,2035 Grm. zweiter Fraction, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,229 Grm. CO_2, 0,0645 Grm. H_2O und 0,0685 Grm. Au.

Hieraus leite ich die Formel $C_{15}H_{19}NO_2$, $AuCl_4H$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	30,75	30,79	30,69 %
H	3,45	3,52	3,55 „
Au	33,69	33,06	33,65 „.

Aus dem restirenden Goldsalz wurde das Alkaloïd in der S. 282 angegebenen Weise abgeschieden und wieder als ein bräunlicher Rückstand erhalten, der rothes Lackmuspapier stark bläute. Dieser Rückstand wurde mit einem Ueberschuss von Barytwasser 10 Stunden lang bei 60° behandelt und die Spaltbase durch Chloroform, die Spaltsäure dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether weggenommen. Der Aether hinterliess bei der Verdunstung Atropasäure, während das

Chloroform eine an Tropin erinnernde Base zurückliess. Da indess die Krystalle nicht frei von nichtkrystallirender Base erhalten wurden, so wurde jetzt die ganze Masse in Chloroform gelöst und in einem zur Krystallisation besser geeigneten Gefäss verdunstet. Leider wurden diese Krystalle nicht wieder erhalten, sondern nur ein amorpher, bräunlicher Rückstand. Zudem war die Menge desselben so gering, dass von einem Weiterverfolg dieser Untersuchung abgesehen werden musste. Da indess die Spaltsäure Atropasäure war, so dürfte die fragliche Spaltung wohl durch folgende Gleichung wiedergegeben werden können:

$$C_{15}H_{19}NO_2 + H_2O = C_9H_8O_2 + C_6H_{13}NO.$$

Für die Base $C_{15}H_{19}NO_2$ möchte ich den Namen Mandragorin in Vorschlag bringen, da dieser Name, nachdem Thoms und Wentzel zeigten, dass das frühere Mandragorin im Wesentlichen aus Hyoscyamin bestand, frei geworden ist.

Die durch Soda abscheidbare basische Partie.

Die Menge der durch Soda abgeschiedenen basischen Partie blieb bei der Destillation des Chloroforms als eine sehr schwach gelbliche, feste krystallinische Masse zurück, welche nach dem völligen Austrocknen 72 Grm. wog und gegen 100° schmolz. Diese Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure gesättigt, dann mit Aceton gefällt und die aus reinem Sulfat bestehende Menge abgesaugt. Die Mutterlauge wurde abgedunstet, der Rückstand mit Aceton in der Wärme behandelt und so eine zweite und schliesslich noch eine dritte Krystallisation erhalten, während dann in der Mutterlauge nur noch sehr kleine Mengen des eben gefällten Sulfats enthalten waren. Die ganze Menge von Sulfat, welche durch Eindunsten der letzten Mutterlauge erhalten wurde, betrug rund 3 Grm. und wurde irrthümlich beseitigt. Wahrscheinlich dürfte diese Mutterlauge geringe Mengen der Base $C_{15}H_{19}NO_2$ enthalten haben.

Das durch Aceton abgeschiedene Sulfat war wasserfrei und bestand aus Hyoscyaminsulfat; bei $c = 4$, $t = 15^0$ zeigt es $[\alpha]_D = -28{,}0^0$. Acht Wochen später wurde das Salz nochmals geprüft und zu diesem Zweck vorher aus einem Ge-

misch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Dasselbe wurde wasserfrei erhalten und zeigte nun unter den gleichen Verhältnissen $[\alpha]_D = -27{,}1°$. Während das anfängliche Sulfat mit Goldchlorid nur blättrige Krystalle vom Schmelzp. 159° bis 160° gab, wurden nun neben diesen Krystallen, und zwar aus der Mutterlauge derselben, einige Krystallaggregate erhalten, welche an Atropingoldsalz erinnerten und bei 143° schmolzen. Jedenfalls hatte sich ein sehr kleiner Theil Hyoscyamin während dieser Zeit in Atropin umgelagert.

Es wurde noch durch Wechselzersetzung des Sulfats mit Brombaryum das bromwasserstoffsaure Hyoscyamin dargestellt, das aber aus der concentrirten Lösung erst nach längerer Zeit, und zwar in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirte, während das Hyoscinhydrobromid unter den gleichen Verhältnissen schon nach wenigen Stunden krystallisirt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Hyoscyaminhydrobromids sind der Art, dass ein Zusammenkrystallisiren desselben mit Hyoscinhydromid ausgeschlossen erscheint.

Der Gehalt der Mandragorawurzel an Hyoscyamin wurde zu 0,36 % gefunden, während Wentzel ihn (incl. der in Atropin übergegangenen Menge) zu 0,17 % fand. Es scheint daher, dass Wentzel einen nicht unbeträchtlichen Theil seines Alkaloïds zersetzt hatte.

Aus der letzten Mutterlauge, aus welcher auf Zusatz von Natronlauge weder von Aether, noch von Chloroform basische Substanzen aufgenommen wurden, schied Wentzel mittelst Kaliumwismuthjodid noch reichliche Mengen einer flüchtigen Base ab, welche als α-Methoxy-n-Methylpiperidin $C_7H_{15}NO$ angesprochen wird. Diese Base habe ich in meinen Versuchen nicht erhalten, weil ich zur Abscheidung der Basen nur Soda anwandte. Immerhin wäre es aber denkbar, dass diese Base erst aus einer durch Soda abscheidbaren Base durch Hydrolyse hervorgegangen wäre, wodurch sich auch der beträchtliche Ausfall an Alkaloïd, wenigstens zum Theil, erklären würde, den Wentzel in seinem in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuche beobachtete. Zwar fand Wentzel in der einen Probe von Triestiner Mandragorawurzel nur 0,11 % Alkaloïde, allein dieser Befund dürfte doch wohl nicht ganz richtig sein.

Uebrigens scheint die fragliche flüchtige Base, deren empirische Formel $C_7H_{15}NO$ sein soll, in naher Beziehung zu der Base zu stehen, welche sich bei der Hydrolyse des Mandragorins bildet, und die nach allem zu urtheilen nach $C_6H_{13}NO$ zusammengesetzt ist. Da Herr Prof. Thoms die weitere Untersuchung der angeblich nach $C_7H_{15}NO$ zusammengesetzten Base sich vorbehalten hat, so wird sich wohl auch ergeben, inwieweit meine Vermuthung zutrifft.

Aus meinen Versuchen geht nun hervor, dass die untersuchte lufttrockne Mandragorawurzel 0,417 % durch Soda abscheidbare Alkaloïde enthielt, und dass diese im Wesentlichen aus Hyoscyamin bestanden, im Uebrigen aber aus Hyoscin $C_{17}H_{21}NO_4$, Pseudohyoscyamin $C_{17}H_{23}NO_3$ und Mandragorin $C_{15}H_{19}NO_2$. Letztere beiden Alkaloïde wurden von Wentzel übersehen; derselbe fand in dieser Wurzel ebenfalls grössere Mengen Hyoscyamin neben etwas Hyoscin, dem er, trotzdem er dieses Alkaloïd absolut rein vor sich hatte, die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ in recht augenfälliger Weise beilegte, die Ladenburg irrthümlich diesem Alkaloïd gegeben hatte. Inzwischen haben aber Thoms und Wentzel zugegeben, dass das Hyoscin aus der Mandragorawurzel ebenfalls nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist.

Ueber Acetyltropasäure;

von

O. Hesse.

In mehreren Solanaceenalkaloïden findet sich als Substituens für ein Atom Wasserstoff der Rest der Tropasäure vor, in anderen wieder der Rest der Atropasäure. Erstere Säure vermag leicht in die andere Säure überzugehen; ihre Beziehung zu einander ist durch folgende Formeln zu erkennen:

$C_6H_5.CH.COOH$ $CH_2 : C(C_6H_5).COOH$

$CH_2.OH$

Tropasäure Atropasäure.

Es lässt sich daher der Uebergang der ersteren Säure in die letztere, welcher z. B. stattfindet, wenn die Auflösung derselben in überschüssiger Kalilauge kurze Zeit gekocht wird, leicht erklären. Dagegen treten in dem Verhalten der betreffenden Alkaloïde gegen Essigsäureanhydrid und Chloracetyl namhafte Unterschiede auf, für welche sich zur Zeit eine Erklärung noch nicht geben lässt.

So wird z. B. das Atropin und Hyoscyamin durch Essigsäureanhydrid in Apoatropin verwandelt, wie E. Schmidt und unabhängig davon ich fand, also in diesen Alkaloïden der Tropasäurerest in den Atropasäurerest übergeführt, während Chloracetyl nach E. Schmidt[1]) keine Wirkung auf diese Basen ausübt. Andererseits wird bei dem dem Hyoscyamin entsprechenden Hyoscin durch Essigsäureanhydrid kein Uebergang des Tropasäurerestes in Atropasäurerest erzielt, sondern eine einfache Substitution eines Wasserstoffatoms im Tropasäurerest durch Acetyl, während Chloracetyl in gleicher Weise zu wirken scheint.

Von Interesse war es daher, auch das Verhalten der Tropasäure für sich zu Essigsäureanhydrid kennen zu lernen.

Tropasäure löst sich leicht beim Erwärmen in Essigsäureanhydrid. Diese Lösung wurde 2 Stunden lang auf einer Temperatur von 80° gehalten, dann mit etwas Wasser vermischt und bei 50°—60° in einem flachen Gefäss verdunsten gelassen. Es blieb ein farbloser Syrup zurück, welcher beim Erkalten rasch zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrte. Diese Masse wurde mit kaltem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Diese Substanz ist nun thatsächlich Acetyltropasäure.

0,2395 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,559 Grm. CO_2 und 0,126 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9(C_2H_3O)O_3$:	Gefunden:
C	63,42	63,65 %
H	5,82	5,94 „.

[1]) Arch. Pharm. 232, 386.

0,3265 Grm. Säure, mit Kalilauge verseift, erforderten 0,14515 Grm. K_2O, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_9(C_2H_2O)O_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_2H_4O_2$$

Acetyltropasäure	Tropasäure	Essigsäure.

Darnach werden 0,14754 Grm. K_2O verlangt. Die Verseifung fand durch 10stündiges Erhitzen der betreffenden Lösung statt, wobei die Tropasäure selbst in Atropasäure überging.

Die Acetyltropasäure bildet weisse, blättrige, bei 80° schmelzende Krystalle. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform, wenig in Benzol, selbst beim Erhitzen, und scheidet sich dann aus demselben beim Erkalten ölig ab, erst später krystallinisch erstarrend. In kaltem Wasser ist die Acetyltropasäure nahezu unlöslich, auch wenig löslich in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten ölig abscheidet, während der ungelöste Theil selbst zu einem Oel schmilzt. In dieser öligen Form krystallisirt die Säure oft erst nach vielen Tagen.

In Ammoniak löst sich die Acetyltropasäure leicht, und giebt diese Lösung mit Silbersalpeter zunächst Trübung, die aber bald wieder verschwindet.

Feuerbach, den 6. Juli 1901.

Bemerkungen zur Richtigstellung der Ausführungen des Herrn Binz;

von

F. Haber.

Vor einiger Zeit habe ich in der Zeitschrift für physikalische Chemie[1]) in eingehender Weise dargethan, dass theoretische Deductionen, durch welche Herr Binz[2]) meine Auffassung von der elektrochemischen Reduction zu widerlegen und abweichende Meinungen zu begründen versuchte, auf fehlerhaften Schlüssen und mangelhafter Kenntniss der Materie beruhen. Herr Binz ist in diesem Journal auf den Gegenstand in einer Antwort zurückgekommen, die nicht minder durch ihre sachliche Armuth, als durch die Lebhaftigkeit und persönliche Färbung der Tonart überrascht.[3]) Ich würde den Gegenstand danach ruhen lassen, wenn nicht eine Verschiebung der Frage von Seiten des Hrn. Binz vorläge, die zu berichtigen ist.

Auf die kürzeste Formel gebracht, ist die Sachlage folgende. Gesetzt wir haben einen reducirbaren Körper R vor uns, der in leitender Lösung durch den elektrischen Strom Wasserstoffzufuhr erleiden soll, so gilt die ergochemische Gleichung:

$$R + 2H^{\cdot} + 2E.F_{(-)} = RH_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$$

F ist die bekannte elektrochemische Grundzahl von 96540 Coulomb, E der Potentialsprung Elektrolyt Elektrode, kurz gesagt: das Kathodenpotential. Besteht der Elektrolyt aus einer Alkalilösung, also z. B. aus wässriger oder wässrig-alkoholischer Natronlauge, so kann man auch dafür schreiben:

$$R + 2Na^{\cdot} + 2H_2O + 2EF_{(-)} = RH_2 + 2Na^{\cdot} + 2OH' \quad \ldots \quad (II)$$

Man deutet damit an, dass es die Natriumionen sind, deren Entladung den Vorgang der Reduction bedingt, aber man sieht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. XXXII, S. 193.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1898, V, S. 109 und ebenda 1899, VI, S. 264.

[3]) Dies. Journ. [2] 63, 497.

sogleich, dass das für die Dynamik des Vorganges unerheblich ist, denn die Formel (II) geht durch Streichung der gleichen Glieder sofort über in

$$R + 2H_2O + 2EF_{(-)} = RH_2 + 2OH',$$

und dieses wieder, da

$$OH' + H^{\cdot} = H_2O$$

in die Gleichung (I)

$$R + 2H^{\cdot} + 2EF_{(-)} = RH_2.$$

Die beherrschende Grösse, welche in der Betrachtung der elektrochemischen Kräfte beim Reductionsvorgang als Ausgangspunkt zu nehmen ist, giebt sich danach in eindeutiger Weise. Sie ist eben der Werth E, der in allen vorstehenden Formulirungen auftritt.

Es vereinfacht die Betrachtung, wenn wir ihren Nullwerth gleich jenem Betrage setzen, der im stromlosen Zustande gilt, E also bei kathodischer Polarisation von diesem Werthe, dem Ruhepotential aus, abwärts rechnen. Dann ist E ohne Weiteres das Maass der Reductionsenergie. Der Zusammenhang von E mit der Stromstärke, bezw. Stromdichte, der Concentration von R und den übrigen Zustandseigenschaften der Lösung ergiebt sich aus den Formeln von van t'Hoff und von Nernst, wie ich an der angezogenen Stelle abgeleitet und durch ein umfängliches Zahlenmaterial belegt habe. Ich versäume nicht hinzuzufügen, dass ich diese Messungen mit Herrn Rudolf Russ inzwischen fast zwei Jahre fortgesetzt und weitere Bestätigungen gesammelt habe.

Wenn nun E das Maass der Reductionsenergie und nach der hier gewählten Zählung der Werthe im stromlosen Zustande gleich Null ist, so ergiebt sich als nächste Frage, bis zu welchen Werthen es anwachsen kann. Diese Frage ist gleichbedeutend mit der, welche Intensität die Reductionsenergie annehmen kann. Hier greift nun die Erscheinung ein, dass an allen kathodisch in wässrigen Elektrolyten polarisirten Elektroden mit zunehmender Polarisation schliesslich Wasserstoffgas auftritt. Sobald Wasserstoffbläschen lebhaft auftreten, ist das Anwachsen von E nach der Theorie und Erfahrung wenn nicht beendet, so doch ungemein vermindert. Das Auftreten von Wasserstoff findet nun ceteris paribus bei ver-

schiedenen Elektroden sehr ungleich früh oder spät statt. So kann man am Zink viel grössere *E*-Werthe erreichen als am Platin, und ich habe in diesem einfachen Sachverhalte die Deutung dafür gesucht, dass am Zink elektrochemisch besonders intensive Reductionswirkungen auftreten. Dass eine mögliche katalytische Wirkung des Zinks in den gleichen Formeln ihren Ausdruck findet, habe ich ebenfalls gezeigt. Ob man das Zink dem Elektrolyten zusetzt, oder ob man eine Zinkelektrode anwendet, ist gleichgültig, sobald nur bei Stromfluss Zinkspuren auf die Kathode gelangen, welche jene eigenthümliche Erschwerung der Wasserstoffblasenbildung bedingen, die dem Zink eigen ist und nach Nernst-Caspari neuerdings Ueberspannung genannt wird. Schreibt man die Ionengleichung:

$$R + Zn^{\cdot\cdot} + 2H_2O + 2E.F_{(-)} = RH_2 + Zn(OH)_2,$$

so geht diese mittelst der Hülfsgleichung

$$Zn(OH)_2 = Zn^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

wieder über in die frühere Form

$$R + 2H_2O + 2EF_{(-)} = RH_2 + 2OH',$$

deren Identität mit (I) in dynamischer Beziehung bereits zuvor dargethan wurde. Auch hier kommen also die Zinkionen wie zuvor die Natriumionen nicht für die Kräfte, sondern allenfalls nur für den Reductionsmechanismus in Betracht. Herr Binz bleibt diesen Ueberlegungen völlig fremd. Einen Ionenvorgang, wie er hier dynamisch erläutert ist, sieht er nicht. Er verfolgt den Gedanken, dass zwischen Elektrodenmetall und reducirbarem Stoff im Falle der Zinkelektrode und in ähnlichen Fällen eine directe Wirkung stattfindet. Ich habe diesen Gedanken, der nicht von Herrn Binz stammt, nicht grundsätzlich und stricte verworfen. Ich habe mich begnügt, darauf hinzuweisen, dass bisher nichts für ihn spricht, um die Unstichhaltigkeit der Argumente darzuthun, welche Herr Binz in der Hauptsache mit Hagenbach zu Gunsten desselben und gegen mich aus seinen Versuchen herleitet. Herr Binz bringt in seiner Entgegnung über diesen Punkt nichts, aber er giebt der Sache eine neue Wendung, gegen die ich Einspruch erhebe, indem er es so darstellt, als hätte ich seine experimentellen Erfahrungen und nicht vielmehr er meine theoretischen Ausführungen ohne Noth und ohne Verständniss angefochten.

Nun kommt es nicht eben selten vor, dass aus gut beschriebenen Versuchen zwar von ihrem Urheber irrige Schlüsse gezogen werden, dass aber eine Nachprüfung der Zahlen werthvolle Resultate aus diesen Beobachtungen entnehmen lässt. Ich habe die Binz'schen Versuche über die elektrochemische Reduction des Indigos, welche Herr Binz[1]) eine experimentelle Lösung des Problems der elektrolytischen Indigoküpe nennt, darauf genau durchgesehen und nicht ohne Verwunderung wahrgenommen, dass die einfachste elektrochemische Grösse, die Stromausbeute, nicht bestimmt ist, und dass eine Nachrechnung der dürftigen Angaben bestenfalls auf eine sehr geringe Stromausbeute schliessen lässt. Der Strom ist ein Reductionsmittel wie irgend ein chemisch reducirender Stoff, und die Versuchsbeschreibung des Herrn Binz rangirt in einer Linie mit einer präparativen Abhandlung, in welcher die Mengen der einzelnen Reagentien, die für die Synthese des Präparates erforderlich sind, nicht genau angegeben werden. Herr Binz meint, das läge an meinem mangelnden Einblick in die färbereitechnischen Verhältnisse. Hier handelt es sich an keiner Stelle um die Technik der Indigofärberei, sondern um die Frage, ob die Versuche des Herrn Binz so angestellt und ihre Ergebnisse so beschrieben sind, dass sich für die Theorie der elektrochemischen Reduction, wie Herr Binz es versucht hat, daraus überhaupt schliessen lässt, und diese Frage ist zu verneinen.

Aber ich will Herrn Binz nicht Unrecht thun. Herr Binz begründet mein mangelhaftes Verständniss der färbereitechnischen Verhältnisse, indem er ausführt, die technische Zinkstaubküpe verlange das Vierfache von dem theoretischen Zinkstaubquantum, und wenn ich in dieser Materie zu Hause wäre, müsste ich wissen, dass die noch unter 25 % liegende Stromausbeute seiner elektrochemischen Reductionsversuche Angesichts der mangelnden Löslichkeit des Indigos nicht anders zu erwarten wäre. Nun habe ich mich freilich durch viele Jahre zuerst in anderer Lebensstellung, später im Lehramt dauernd mit dem Indigo und seiner technischen Verwendung befasst, aber die Einsicht ist mir bis

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 493.

bis jetzt in der That versagt geblieben, dass man mit Herrn Binz von einer Lösung des Problems der elektrochemischen Indigoverküpung sprechen darf, wenn man in einem so unerfreulichen Elektrolyten wie Zinkoxydnatronbrei mit verschwenderischem Stromverbrauch Indigoreduction erreicht. Wenn man Erfolge dieser Art als „Lösung des Problems“ bezeichnet, so war das Problem bereits durch Goppelsroeder als gelöst zu betrachten. Ja, ich muss gestehen, dass ich auf dem Gebiete elektrochemischen Verständnisses den Forderungen des Herrn Binz mich nicht gewachsen fühle. Denn wenn er in dem Nachweis, dass Indigo in wasserfreien Medien mit Zink Indigoweisszink zu bilden vermag, eine Instanz zu Gunsten seiner Auffassung vom Wesen der Reduction in ionisirten, wässrigen Medien erblickt, so fehlt mir auch hier der gedankliche Faden, welcher die heterogenen Gebiete der Ionenreaction und des Umsatzes in nicht ionisirten Medien verknüpft. Schliesslich ist in Erledigung einiger bezüglichen Auslassungen des Herrn Binz zu bemerken, dass ich nicht versäumt habe, die kathodische Polarisation des Platins in Gegenwart von Indigo und von Indigodisulfosäure experimentell mit Herrn Rudolf Russ eingehend zu prüfen. Die Resultate entsprechen ganz meinen früheren Ausführungen. Indigosulfosäure reducirt sich in der Wärme ziemlich leicht im Sinne der Gleichung (I), in der Kälte viel schwerer, und der unlösliche Indigo übt auf die Kathode eine minimale Wirkung.

Karlsruhe, August 1901.

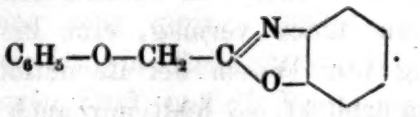
Condensationsprodukte der Phenoxacetsäuren mit o-Amidophenol;

von

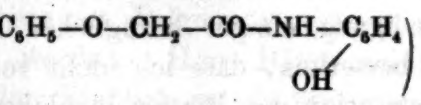
Georg Cohn.

Wie mit o-Diaminen condensiren sich die Phenoxacetsäuren auch mit o-Amidophenol, wenn man das Gemisch der Bestandtheile auf ca. 170° erhitzt. Da die Reactionsprodukte in Benzol

schwer löslich sind, so isolirt man sie dadurch, dass man die heisse Schmelze mit Benzol anrührt oder nach dem Erstarren mit Benzol extrahirt. Die Verbindungen sind meist stark durch Farbstoffe verunreinigt. Man befreit sie von diesen zweckmässig, indem man ihre heisse Aceton-Petroläther-lösung mit etwas Zinkstaub und Salzsäure behandelt. Aus dem Filtrat scheiden sich die „μ-Phenoxymethyl-benzoxazole“ rein weiss aus, sofern man einen Ueberschuss von Aceton vermieden hat. Nimmt man die Entfärbung in verdünntem Alkohol vor, so ist sie meist nur vorübergehend. Die Constitution der Substanzen entspricht der Formel:



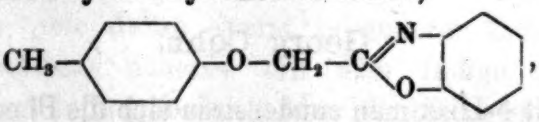
Sie sind charakteristischer Weise in Alkali löslich, indem hierbei der Oxazolkern aufgespalten wird:



Beim Ansäuern erhält man durch Regeneration des Ringsystems die ursprünglichen Verbindungen unverändert zurück. Hat man aber die alkalische Lösung einige Zeit gekocht, so hat eine Zerspaltung des Moleküls in die Componenten stattgefunden, und nach dem Neutralisiren kann man o-Amidophenol durch die bekannten Reactionen nachweisen.

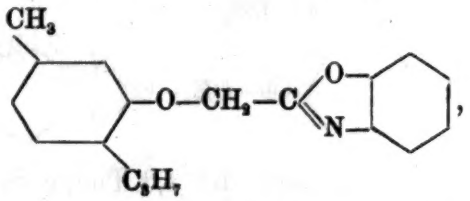
μ-Phenoxymethyl-benzoxazol: 2 Theile o-Amidophenol und 2,9 Theile Phenoxacetsäure werden 2 Stunden lang auf 170°—180° erhitzt. Substanz wird wie beschrieben isolirt, in wässrig-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt und aus ca. 50procent. Alkohol umkrystallisirt. Die Anfangs stark violettbraun gefärbten Nadeln werden durch diese Reinigungsmethode weiss. Schmelzp. 146°—147°, in Aceton spielend löslich.

μ-p-Kresoxymethyl-benzoxazol,



aus 2 Theilen o-Amidophenol und 3,2 Theilen p-Kresoxacetsäure. Schmelzp. 142°—143° aus Aceton-Petroläther.

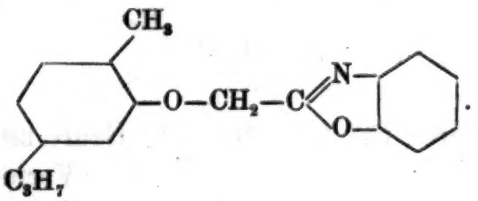
μ-Thymoxymethyl-benzoxazol,



aus 2 Grm. o-Amidophenol und 4 Grm. Thymoxacetsäure. Reaction verläuft sehr glatt. Nadeln aus verdünntem Alkohol und Aceton-Petroläther; in Aceton mässig löslich. Schmelzp. 191°—192°.

Analyse ergab 5,5 % N, berechnet 5 %.

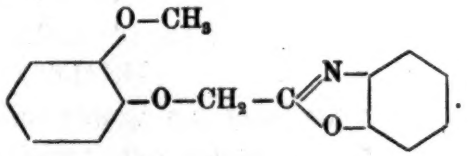
Carvacroloxymethyl-benzoxazol,



Man erhitzt ca. $^1/_2$ Stunde lang auf 180°. Schöne Blättchen aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind. Schmelzp. 195°—197°. Geschmacklos, reduciren weder Silber noch Fehling'sche Lösung, werden von warmer, verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen und von Säuren unverändert wieder ausgefällt, geben keine Farbreaction mit Eisenchlorid.

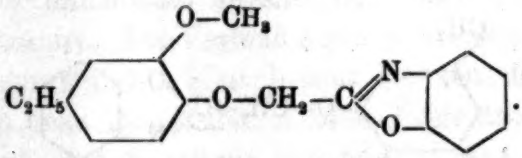
	Gefunden:	Berechnet:
N	4,94	4,95 %.

Guajakoxymethyl-benzoxazol,



2 Theile o-Amidophenol und 3,5 Theile Guajakoxacetsäure $^3/_4$ Stunde lang auf 170° erhitzt. Schmelzp. 143°—144°, in Eisessig spielend löslich, sehr schwer in Aether, schwer in Benzol. Wird am besten aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt. Wird aus alkalischer Lösung durch Schwefelsäure in weissen Flocken ausgefällt.

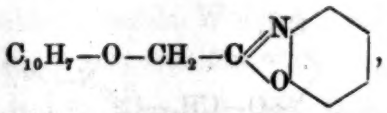
Eugenoxymethyl-benzoxazol,



2 Theile o-Amidophenol und 4,3 Theile Säure $^1/_2$ Stunde lang auf 130° erhitzt. Lange Nadeln aus Alkohol, meist schwach rosa gefärbt. Schmelzp. 111°—113°. Wie alle Eugenolderivate werden sie durch concentrirte Schwefelsäure charakteristisch gefärbt (rothbraun).

Analyse ergab 4,64 % N, berechnet 4,74 %.

Die beiden isomeren Naphtoxacetbenz-oxazole,



gewinnt man durch Erhitzen der betr. Säure mit der doppelten Menge o-Amidophenol auf 180°. Die α-Verbindung schmilzt bei 220°, die β-Verbindung bei 204°.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der Oxacetverbindungen des Amidophenetidins, des o-Toluylendiamins (siehe die vorhergehende Arbeit) und des o-Amidophenols, so sieht man, dass das Kresoxacetderivat niedriger schmilzt als das der Phenoxacetsäure, das der Carvacrolacetsäure niedriger als das der Thymoxacetsäure, das der Eugenoxacetsäure niedriger als das der Guajakoxacetsäure und schliesslich die β-Naphtolverbindung niedriger als ihr Isomeres.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XX. Abhandlung.

4. Das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure;

von

Heinrich Jordan.[1])

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Curtius habe ich das Hydrazid der Phenylpropionsäure dargestellt, um durch die Reactionen dieses Körpers eine weitere Bestätigung der bisherigen Erfahrungen zu gewinnen, also an einer Substanz, welche als eine durch ein aromatisches Radical substituirte Säure der Fettreihe zu betrachten ist. Es zeigte sich, dass auch hier alle Reactionen äusserst glatt und mit sehr guten Ausbeuten verliefen. Die erhaltenen Körper waren alle gut krystallisirt.

Die Esterificirung der Phenylpropionsäure wurde mit alkoholischer Salzsäure nach der Vorschrift von E. Fischer ausgeführt.[2]) Nach diesem Verfahren wurde eine Ausbeute an Phenylpropionsäureester von über 90 % erhalten. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat lieferte der Ester glatt und in vorzüglicher Ausbeute das schön krystallisirte Phenylpropionsäurehydrazid $C_6H_5CH_2CH_2CONHNH_2$.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich aus dem Hydrazid leicht und quantitativ das Phenylpropionylazid $C_6H_5CH_2CH_2CON_3$.

Das Azid der Phenylpropionsäure ist bei gewöhnlicher

---

[1]) Vgl. H. Jordan: Ueber das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure. Inaug.-Diss. Bonn, Druck von A. Henry 1899.

[2]) Ber. 28, 3252.

Temperatur fest und konnte in kleinen Kryställchen erhalten werden. Das damit in Vergleich zu ziehende Chlorid dieser Säure ist dagegen flüssig, das Bromid scheint bisher nicht dargestellt zu sein.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol lieferte das Azid das niedrig schmelzende β-Phenyläthylurethan

$$C_6H_5CH_2CH_2NHCO_2C_2H_5.$$

Mit Wasser gekocht giebt Phenylpropionylazid den in schönen Blättern krystallisirenden symmetrischen Diphenyläthylharnstoff

$$CO\begin{matrix}NHCH_2CH_2C_6H_5\\NHCH_2CH_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Sowohl aus dem Urethan wie aus dem Harnstoff entstand durch Hydrolyse mit concentrirter Salzsäure das salzsaure β-Phenyläthylamin. Während beim Urethan diese Spaltung schon durch längeres Kochen bewirkt wurde, vollzog sie sich beim Harnstoff erst unter Druck bei etwa 140°.

Die aus dem salzsauren Salz mit Alkali dargestellte freie Base erwies sich als identisch mit dem von Spika[1]) aus Benzylcyanid, von Hofmann[2]) aus Phenylpropionsäureamid erhaltenen β-Phenyläthylamin.

Um das Phenylpropionylhydrazid als primäres Hydrazid zu charakterisiren, wurden einige Condensationsprodukte desselben mit Aldehyden und Ketonen dargestellt. Diese Körper bilden sich, mit Ausnahme der Acetonverbindung, leicht schon, indem man die wässrige Lösung des Hydrazides mit dem betreffenden Aldehyd bezw. Keton schüttelt. Die Acetonverbindung entsteht durch Einwirkung von Aceton auf das feste Hydrazid.

Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Phenylpropionsäurehydrazid Jod einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und jodwasserstoffsaurem Hydrazin das symmetrische secundäre Phenylpropionylhydrazin

$$C_6H_5CH_2CH_2CONHNHCOCH_2CH_2C_6H_5.$$

Dieser Körper scheidet sich auch aus der Lösung des salzsauren Hydrazides beim Stehen aus, bei einer Reaction, die

[1]) Gazz. chim. 9, 555. [2]) Ber. 18, 2740.

bisher an den Säurehydraziden noch nicht beobachtet worden ist; sie verläuft wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_5CH_2CH_2CONHNH_2HCl = NH_2NH_2\,2HCl$$

Salzsaures Phenylpropionhydrazid

$$+ C_6H_5CH_2CH_2CONHNHCOCH_2CH_2C_6H_5$$

sym. sec. Phenylpropyonylhdratin.

Durch die Einwirkung eines Moleküls Brom auf die trockne Lösung des Phenylpropionsäureazides sollte nach Analogie derjenigen auf Benzazid Dibromisocyansäurephenyläthylester entstehen:

$$C_6H_5CH_2CH_2CON_3 + Br_2 =$$

Phenylpropionylazid

$$C_6H_5CH_2CH_2N{=}CO\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + N_2$$

Dibromisocyansäurephenyläthylester.

Dieser Körper scheint sich in der That zu bilden, doch gelang es nicht, durch Destillation des erhaltenen stechend riechenden Oeles das Brom glatt abzuspalten und so den freien Isocyansäureester zu gewinnen, vielmehr zersetzte sich dasselbe beim gelinden Erwärmen schon vollständig. Indess wurde beim Kochen des Oels mit Wasser eine beträchtliche Kohlensäureabspaltung beobachtet, und in der wässrigen Lösung fand sich nach beendigter Reaction bromwasserstoffsaures β-Phenyläthylamin. Es ist also offenbar der intermediär gebildete Harnstoff durch den entstandenen Bromwasserstoff sogleich weiter gespalten worden.

Das bromwasserstoffsaure Amin fand sich überdies schon neben dem oben erwähnten Oel in der Lösung nach beendigter Bromeinwirkung; seine Bildung erklärt sich wohl in der Weise, dass die Lösung nicht absolut trocken war, und so der zunächst entstehende Harnstoff durch Bromwasserstoff zersetzt wurde. So würde sich also auch durch Einwirkung von Brom auf eine feuchte Lösung des Azides direct das Amin gewinnen lassen.

Experimentelles.

Phenylpropionsäurehydrazid, $C_6H_5.CH_2.CH_2CONHNH_2$.

10 Grm. Hydrazinhydrat wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt, und hierzu allmählich 30 Grm. Phenylpropionsäureester zutropfen gelassen. Anfangs ging die Reaction nur langsam vor sich, nach einiger Zeit aber lösten sich die zugefügten Estertropfen fast augenblicklich in der Flüssigkeit auf. Nachdem die gesammte Estermenge zugesetzt war, wurde noch etwa 5—6 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit zu einer weissen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Diese wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, zunächst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeengt, dann nochmals mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat mehrere Stunden lang gekocht, worauf beim Erkalten eine neue Menge Hydrazid erhalten wurde. Nachdem diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt wurde, konnte schliesslich eine Gesammtausbeute von etwa 96 %—97 % erzielt werden. Der Körper zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 103°.

0,1951 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4693 Grm. CO_2 und 0,1315 Grm. H_2O, entsprechend 0,1279 Grm. C und 0,0146 Grm. H.

0,1786 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 746 Mm. 27,8 Ccm. N, entsprechend 0,03058 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{12}ON_2$:			Gefunden:
C_9	= 108 =	65,85	65,55 %
H_{12}	= 12 =	7,31	7,48 „
N_2	= 28 =	17,07	17,12 „
O	= 16 =	9,77	9,85 „
M.	= 164 =	100,00	100,00 %.

Phenylpropionylhydrazid krystallisirt aus wässriger Lösung in wundervollen 2—3 Cm. langen, prismatischen Nadeln, die optisch anisotrop sind. Aehnlich, doch nicht so schön ausgebildet, krystallisirt es aus Alkohol. In letzterem ist es sehr leicht löslich, in kaltem Wasser löst es sich nur schwierig, ebenso in Aether und Benzol. In diesen beiden Lösungsmitteln ist es dagegen in der Siedehitze leicht löslich und krystallisirt

daraus beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nädelchen. Leicht löslich ist es auch in Eisessig und Aceton.

Concentrirte Säuren und Alkalien spalten das Hydrazid beim Kochen in seine Componenten, wobei sich das gebildete Hydrazin durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin nachweisen lässt. Die Lösung des Hydrazides reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Beim schnellen Erhitzen des trocknen Hydrazides in einem Siedekölbchen destillirte gegen 305° etwa die Hälfte der Substanzmenge über, bei weiterem Erhitzen begann sich die Flüssigkeit unter Gasentwicklung zu bräunen, wobei das Thermometer sehr rasch stieg. Das erste Destillat erstarrte in der Vorlage wieder, es erwies sich nach dem Umkrystallisiren als unverändertes Hydrazid. Der Rückstand wurde ebenfalls überdestillirt; das Destillat bestand aus einem zähflüssigen, gelben Oel von einem ausgesprochenen Rübengeruch, es wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Salzsaures Phenylpropionylhydrazid, $C_6H_5.CH_2CH_2CO.NHNH_2,HCl$.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde das Hydrazid in trocknem Aether unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol gelöst, und in diese Lösung unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Fast augenblicklich schied sich ein Brei von blättrigen, weissen Krystallen ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit Aether gewaschen und zur Vertreibung der Salzsäure im Vacuum über Kali mehrere Tage stehen gelassen.

0,2184 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,00 Ccm. N bei 19,5° und 748 Mm., entsprechend 0,03046 Grm. N.

0,3046 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ aus wässriger Lösung gefällt, 0,2225 Grm. AgCl, entsprechend 0,0550 Grm. Cl.

Berechnet für $C_9H_{12}ON_2Cl$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	= 13,96	13,94 %
$Cl = 35,5$	= 17,70	18,05 „ .

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Salz in schön ausgebildeten, glänzenden lang-prismatischen Nadeln.

Dieselben sind lebhaft anisotrop und zeigen rechtwinklige Spaltbarkeit; die Auslöschung findet statt parallel zu den Spaltungsrichtungen. Der Körper krystallisirt also wahrscheinlich rhombisch. In Wasser und Alkohol ist er sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Benzalphenylpropionylhydrazid,
$C_6H_5CH_2CH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst, und die Lösung mit Benzaldehyd so lange geschüttelt, bis auf Zusatz eines weiteren Tropfens Benzaldehyd keine Trübung mehr entstand. Die Verbindung fiel hierbei als weisser, anfangs flockiger, dann körnig werdender Niederschlag aus; derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 132,5°.

0,3314 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 33,1 Ccm. N bei 20° und 753 Mm., entsprechend 0,03751 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11,11$	11,32 %.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen, weissen, glänzenden, rhombenförmigen Blättern, optisch anisotrop. In Wasser ist derselbe unlöslich, leicht löslich ist er in Aether, Benzol, Eisessig und Aceton.

o-Oxybenzalphenylpropionylhydrazid,
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NHN:CH.C_6H_4(OH)$.

2 Grm. Hydrazid wurden in wässriger Lösung mit 1,5 Grm. Salicylaldehyd versetzt, und diese Mischung wurde längere Zeit kräftig geschüttelt. Hierbei entstand zunächst ein schwammiger weisser Niederschlag, der sich beim Stehen nach einiger Zeit in lockeren Körnern absetzte. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzp. 148,5°.

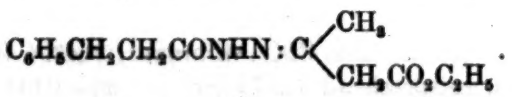
0,0908 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2378 Grm. CO_2 und 0,0520 Grm. H_2O, entsprechend 0,0648 Grm. C und 0,0057 Grm. H.

0,1374 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,5 Ccm. N bei 21° und 752 Mm., entsprechend 0,01407 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:			Gefunden:
C_{16}	= 192	= 71,64	71,36 %
H_{16}	= 16	= 5,97	6,27 „
N_2	= 28	= 10,44	10,24 „
O_2	= 32	= 11,95	12,13 „
	268	100,00	100,00 %.

Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen, filzigen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen von gräulich-weisser Farbe. Dieselben sind anisotrop und zeigen unregelmässige Auslöschung. Der Körper löst sich leicht in Aether, Benzol, Eisessig und Aceton, ist dagegen unlöslich in Wasser.

Acetessigesterphenylpropionylhydrazid,



Die wässrige Lösung des Hydrazids wurde mit der berechneten Menge Acetessigester kräftig geschüttelt; nach einiger Zeit entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich aber bald vermehrte und nach und nach zu einem weissen, flockigen Niederschlag zusammenballte. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 95°.

0,1424 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3405 Grm. CO_2 und 0,0970 Grm. H_2O, entsprechend 0,0928 Grm. C und 0,0107 Grm. H.

0,1538 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,4 Cm. N bei 18° und 751 Mm., entsprechend 0,01529 Grm. N.

Berechnet auf $C_{15}H_{20}O_3N_2$:			Gefunden:
C_{15}	= 180	= 65,21	65,17 %
H_{20}	= 20	= 7,25	7,51 „
N_2	= 28	= 10,14	9,94 „
O_3	= 48	= 17,40	17,38 „
	276	100,00	100,00 %.

Die Acetessigesterverbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen, weichen, schneeweissen Nädelchen; sie sind anisotrop, zweiaxig, Auslöschung parallel der Längsrichtung. In Wasser ist der Körper unlöslich, sehr leicht löslich in Aether, leicht in Benzol, Eisessig und Aceton.

Acetonphenylpropionylhydrazid,

$$C_6H_5CH_2CH_2CONHN:C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Dieser Körper liess sich nur schwierig auf analoge Weise, wie die Acetessigesterverbindung gewinnen. Nur in ganz concentrirter Lösung des Hydrazids schieden sich nach sehr langem Schütteln einige Flocken der Acetonverbindung aus. Sehr leicht wurde er dagegen auf folgende Weise erhalten: Das Hydrazid wurde in wenig mehr als der berechneten Menge Aceton unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Beim Erwärmen erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt dann unscharf bei 93°.

0,1672 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4304 Grm. CO_2 und 0,1211 Grm. H_2O, entsprechend 0,1174 Grm. C und 0,0134 Grm. H.

0,1081 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,0 Ccm. N bei 18° und 757 Mm., entsprechend 0,01495 Grm. N.

Berechnet auf $C_{12}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
C_{12} = 144	= 70,59	70,21 %
H_{16} = 16	= 7,84	8,01 „
N_2 = 28	= 13,73	13,83 „
O = 16	= 7,84	7,95 „
204	100,00	100,00 %.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol, ähnlich wie die Acetessigesterverbindung, in feinen, weissen Nädelchen, die schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig sind. Anisotrop. Wird die Verbindung auch nur kurze Zeit in verdünnter alkoholischer oder wässriger Lösung gekocht, so zersetzt sie sich, und man erhält wieder Hydrazid. Schüttelt man die in Wasser suspendirte Verbindung mit einigen Tropfen Benzaldehyd, so resultirt die Benzaldehydverbindung.

Symmetrisches secundäres Phenylpropionylhydrazin,

$$C_6H_5CH_2CH_2CO.NHNH.COCH_2CH_2C_6H_5.$$

5 Grm. Hydrazid wurden in Alkohol gelöst und hierzu unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 1,6 Grm. Jod ebenfalls in alkoholischer Lösung zugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat eine lebhafte Gasentwick-

lung auf, und augenblicklich entfärbte sich die Jodlösung. Beim Hinzufügen der letzten Mengen ging die Entfärbung langsamer vor sich, doch zeigte die Lösung nach einiger Zeit nur noch eine schwache Gelbfärbung. Gegen Ende der Reaction schieden sich schon aus der heissen Lösung nadelförmige Krystalle aus, die sich beim Erkalten noch vermehrten. Sie wurden abgesaugt, zunächst mit verdünntem Alkohol, dann mit Aether gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeengt, worauf beim Erkalten eine neue Menge Dihydrazid auskrystallisirte, die wie die erste behandelt wurde. Schmelzp. 208°.

0,1787 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4769 Grm. CO_2 und 0,1105 Grm. H_2O, entsprechend 0,1300 Grm. C und 0,0123 Grm. H.

0,1386 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 11,7 Ccm. N bei 20° und 758 Mm., entsprechend 0,0134 Grm. N.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$:			Gefunden:
C_{18}	= 216	= 72,97	72,75 %
H_{20}	= 20	= 6,75	6,88 „
N_2	= 28	= 9,46	9,68 „
O	= 32	= 10,82	10,69 „
	296	100,00	100,00 %.

In geringen Mengen wurde das Dihydrazid auch aus der wässrigen Lösung des salzsauren Hydrazids erhalten, es schied sich hieraus nach mehrtägigem Stehen in kleinen, glänzenden Blättern ab. Aus Alkohol krystallisirt es in schön ausgebildeten, glasglänzenden, prismatischen Nadeln; dieselben sind optisch zweiaxig, lebhaft anisotrop, die Auslöschung findet parallel der Längsrichtung statt. In Alkohol ist das secundäre Hydrazin schwerer löslich als das Hydrazid, in Wasser und Aether ist es unlöslich, schwer löslich in Benzol, löslich in Eisessig und Aceton.

Phenylpropionylazid, $C_6H_5CH_2CH_2CO.N_3$.

10 Grm. salzsaures Hydrazid wurden in Wasser gelöst, und die Lösung mit dem gleichen Volumen Aether überschichtet. Die Flüssigkeit wurde von Aussen mit Eis gekühlt, und darauf aus einem Tropftrichter eine wässrige Lösung von 3,5 Grm. Natriumnitrit ziemlich schnell zufliessen gelassen. Hierbei entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Schütteln vom Aether aufgenommen wurde. Die ätherische

Lösung wurde darauf in einem Scheidetrichter mehrmals mit wenig Sodalösung, dann mit wenig Wasser gewaschen und hierauf über Chlorcalcium zwei Tage lang getrocknet. Um den Aether zu verdunsten, wurde die Lösung in einem Rundkolben in ein Wasserbad von 25°—30° eingetaucht, und ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom hindurch gesaugt. Falls der Aether im Vacuum abgedunstet wird, so verflüchtigt sich das Azid zum grössten Theile mit. Zur weiteren Verarbeitung auf Urethan und Harnstoff ist es übrigens nicht erforderlich, den Aether vollständig zu vertreiben. Nachdem der Aether verdunstet ist, beginnen sich allmählich Krystalle abzuscheiden, die sich beim Stehenlassen im Exsiccator noch vermehren; nach einigen Tagen wird die Masse vollkommen fest. Um das feste Azid direct zu gewinnen, kann man bequemer auf folgende Weise verfahren: Die wässrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt, die Mischung durch hineingeworfene Eisstückchen gekühlt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich das Azid sofort in dichten Flocken aus, die abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen erhält man den Körper als lockres, weisses Pulver von einem stechenden, zu Thränen reizenden Geruch.

Das Azid ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, löslich auch in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, dagegen unlöslich in Wasser. Eine Probe des Körpers, im Reagensrohr auf dem Wasserbade erwärmt, verpuffte leicht. Eine Analyse der Substanz wurde nicht ausgeführt; dass jedoch in dem auf obige Weise gewonnenen Produkt das Phenylpropionylazid vorliegt, ergiebt sich einerseits aus dem Verpuffen beim gelinden Erwärmen, ferner aus seinen Reactionen mit Alkohol und Wasser, die zu dem betreffenden Urethan bezw. Harnstoff führen.

β-Phenyläthylcarbaminsäureäthylester,

$$CO\begin{cases}NHCH_2CH_2C_6H_5\\OC_2H_5\end{cases}.$$

Die über Chlorcalcium zwei Tage lang getrocknete, ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem, absolutem

Alkohol, der durch Destillation über Kalk entwässert war, etwa vier Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Schon beim gelinden Erwärmen trat eine Gasentwicklung auf, die beim Sieden äusserst lebhaft wurde. Das entwickelte Gas rief in Barytwasser keine Trübung hervor. Nach beendigter Reaction wurde die alkoholische Lösung zunächst vorsichtig auf dem Wasserbade eingedunstet und hierauf im Vacuum über Nacht stehen gelassen, wobei die Masse zu einem zähflüssigen Brei erstarrte. Dieser wurde in Ligroïn gelöst, die Lösung von etwa gebildetem, in Ligroïn unlöslichem Harnstoff abfiltrirt und hierauf in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt. Nach kurzer Zeit schieden sich glänzende, blättrige Krystalle ab, die möglichst schnell abgesaugt und mit eiskaltem Ligroïn gewaschen wurden. Bei gewöhnlicher Temperatur zerflossen sie sehr bald wieder, falls nur wenig Ligroïn noch zugegen war. Sie wurden daher im Vacuum möglichst schnell von dem anhaftenden Ligroïn befreit. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 33,5°. Die Analyse des Körpers gab nur angenäherte Zahlen, da er wegen des niedrigen Schmelzpunktes nur schwierig durch Krystallisation gereinigt werden konnte.

0,1910 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1408 Grm. H_2O und 0,4803 Grm. CO_2, entsprechend 0,0156 Grm. H und 0,1309 Grm. C.

0,2518 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,4 Ccm. N bei 23° und 757 Mm., entsprechend 0,01953 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$:			Gefunden:
C_{11}	= 132	= 68,39	68,53 %
H_{15}	= 15	= 7,77	8,16 „
N	= 14	= 7,25	7,75 „
O_2	= 32	= 16,59	15,56 „
	193	100,00	100,00 %.

Die aus Ligroïn erhaltenen Krystalle von Phenyläthylurethan bestehen aus kleinen, fettglänzenden Blättern, die in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich sind. Optisch anisotrop. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich.

Symmetrischer Diphenyläthylharnstoff,[1])

$$CO\begin{cases}NH.CH_2.CH_2.C_6H_5\\NH.CH_2.CH_2.C_6H_5\end{cases}.$$

Um zum Harnstoff zu gelangen, wurde die ätherische Lösung des Azids mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Anfangs muss sehr vorsichtig erwärmt werden, da sonst sehr leicht, nachdem der Aether verdampft ist, völlige Zersetzung eintreten kann. Es tritt bald eine lebhafte Gasentwicklung von Stickstoff und Kohlensäure auf, und zugleich scheidet sich an der Oberfläche eine feste Krystallkruste ab. Als kein Gas mehr entwich, wurde noch kurze Zeit gekocht, und hierauf nach dem Erkalten die abgeschiedenen Krystalle aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Schmelzp. 138,5°.

0,2641 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,7346 Grm. CO_2 und 0,1833 Grm. H_2O, entsprechend 0,2003 Grm. C und 0,0203 Grm. H.

0,1775 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,6 Ccm. N bei 20° und 758 Mm., entsprechend 0,01895 Grm. N.

Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2$:			Gefunden:
C_{17}	= 204 =	76,12	75,84 %
H_{20}	= 20 =	7,46	7,68 „
N_2	= 28 =	10,44	10,68 „
O	= 16 =	5,98	5,80 „
	268	100,00	100,00 %.

Diphenyläthylharnstoff krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, perlmutterglänzenden, quadratischen Tafeln; dieselben sind anisotrop, Auslöschung parallel den Kanten, daher wahrscheinlich rhombisch. In Aether ist der Körper sehr schwer löslich, in heissem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in Eisessig, Benzol und Aceton.

Salzsaures β-Phenyläthylamin,[2])

$C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, HCl.

Zur Bereitung des salzsauren Phenyläthylamins kann man sowohl vom Phenyläthylurethan, als auch vom Diphenyläthylharnstoff ausgehen. Nach beiden Methoden wurde der Körper gewonnen.

---

[1]) Ann. Chem. 309, 200. [2]) A. a. O.

I. 2,3 Grm. Urethan wurden mit concentrirter Salzsäure etwa acht Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das bei der Reaction entwickelte Gas konnte durch Barytwasser als Kohlensäure nachgewiesen werden. Die Lösung wurde in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand hinterblieb. Dieser wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an salzsaurem Phenyläthylamin betrug 1,7 Grm. = 91 % der Theorie.

II. Um aus dem Harnstoff das salzsaure Amin zu erhalten, genügte es nicht, diesen, gleich dem Urethan, mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler zu kochen. Der Harnstoff tritt hierbei nur äusserst träge in Reaction. Er wurde daher mit concentrirter, rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr zunächst acht Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit erwies sich jedoch der Rohrinhalt noch nicht als vollkommen homogene Flüssigkeit, vielmehr war noch ungelöster Harnstoff vorhanden. Es wurde daher nochmals 12 Stunden lang und zwar diesmal auf 140°—145° erhitzt. Nunmehr war die Reaction zu Ende, und beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein starker Druck, von der abgespalteten Kohlensäure herrührend. Die Flüssigkeit wurde, wie oben, eingedampft, und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Aus 2 Grm. Harnstoff wurden 2,1 Grm. salzsaures Salz erhalten, entsprechend 89 % der Theorie. Der Vergleich dieser beiden Darstellungsweisen zeigt, dass die Gewinnung aus dem Phenyläthylurethan die bequemere von beiden ist.

0,1560 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3489 Grm. CO_2 und 0,1117 Grm. H_2O, entsprechend 0,0951 Grm. C und 0,0124 Grm. H.

0,1784 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,0 Ccm. N bei 19,8° und 759 Mm., entsprechend 0,016 Grm. N.

0,2540 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2304 Grm. AgCl, entsprechend 0,0570 Grm. Cl.

Berechnet für $C_8H_{12}NCl$:			Gefunden:
C_8	= 96	= 60,95	60,96 %
H_{12}	= 12	= 7,62	7,93 „
N	= 14	= 8,89	8,97 „
Cl	= 35,5	= 22,54	22,44 „
	157,5	100,00	100,30 %.

Das salzsaure β-Phenyläthylamin krystallisirt aus absolutem Alkohol in schmalen, rhombischen Tafeln vom Schmelz-

punkt 217°, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Der Schmelpunkt stimmt überein mit dem von Fileti und Piccini[1]), Haushofer[2]) und Bertram und Walbaum[3]) für das salzsaure β-Phenyläthylamin angegebenen.

Um die freie Base zu isoliren, wurde die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit concentrirter Natronlauge versetzt, worauf das Amin sich in Oeltröpfchen abschied. Die Flüssigkeit wurde mit Aether wiederholt ausgezogen, die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und hierauf über geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Base fractionirt. Sie ging unter 747 Mm. bei 196° über, Spica[4]) fand den Siedepunkt unter 757,8 Mm. bei 193° bei der aus Benzylcyanid dargestellten Base, während Hofmann[5]) 197°—198° bei 757 Mm. angiebt. Das freie β-Phenyläthylamin zeigt schwachen Amingeruch, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der Luft zieht es begierig Kohlensäure an, indem es in kohlensaures Phenyläthylamin übergeht.

Bromwasserstoffsaures β-Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, HBr.

Die freie Aminbase wurde in wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand wurde aus absolutem Alkohol, der mit wenig Aether versetzt war, umkrystallisirt.

0,1797 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1665 Grm. AgBr, entsprechend 0,0708 Grm. Br.

Berechnet für $C_8H_{12}NBr$:	Gefunden:
Br = 80 = 39,60	39,40 %

Das bromwasserstoffsaure β-Phenyläthylamin krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in glänzend weissen Blättchen, die unscharf bei 257°—259° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Alkohol sind sie sehr leicht, in trockenem Aether sehr wenig löslich.

---

[1]) Ber. 12, 1308, 1700.
[2]) Jahresber. 1883, S. 703.
[3]) Dies. Journ. [2] 50, 556.
[4]) Gazz. chim. 9, 555.
[5]) Ber. 18, 2740.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des β-Phenyläthylamins, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, $HgCl_2$.

Die wässrige Lösung der freien Aminbase wurde mit Quecksilberchlorid, das ebenfalls in Wasser gelöst war, versetzt; sofort entstand ein dicker, käsiger, weisser Niederschlag, der in Wasser auch in der Hitze sehr schwer löslich war. Etwas löslicher war er dagegen in Alkohol; in Säuren war er leicht löslich. Aus heissem Wasser und Alkohol krystallisirte er in feinen farblosen Blättchen, die bei 175° sich bräunen und bei ca. 188° unter Zersetzung schmelzen.

0,1261 Grm. gaben nach Carius 0,0910 Grm. AgCl, entsprechend 0,0225 Grm. Cl.

Berechnet für $C_8H_{11}NHgCl_2$:	Gefunden:
$Cl_2 = 71 = 18{,}11$	17,84 %.

Cadmiumjodid-Doppelsalz des β-Phenyläthylamins, $(C_6H_5CH_2CH_2NH_2)_2$, CdJ_2.

Zu der Lösung der freien Base in Wasser wurde Cadmiumjodidlösung zugesetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand, ähnlich dem der Quecksilberchloridverbindung. Derselbe war in heissem Wasser etwas löslicher als das Quecksilberchloriddoppelsalz und krystallisirte daraus in farblosen, dünnen Blättchen. In verdünnten Säuren und Ammoniak ist die Verbindung leicht löslich; sie schmilzt unscharf bei 102° bis 103°. Wegen Mangels an Substanz konnte nur eine Jodbestimmung ausgeführt werden, die annähernd die erwartete Zusammensetzung ergab.

0,0695 Grm. gaben nach Carius 0,0517 Grm. AgJ, entsprechend 0,0279 Grm. J.

Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2CdJ_2$:	Gefunden:
$J_2 = 254 = 41{,}77$	40,14 %.

Einwirkung von Brom auf Phenylpropionsäureazid.

Zur Darstellung des Azids wurden 12 Grm. Hydrazid in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und unter Eiskühlung mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Azid wurde mit Tetrachlorkohlenstoff, dem wenig Aether zugesetzt war, aufgenommen und diese Lösung

mit Soda und hierauf mit Wasser gewaschen. Nachdem sie drei Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet worden, wurde der Aether mittelst Hindurchsaugen eines trocknen Luftstromes entfernt. Dann wurde die Flüssigkeit mit der auf das angewandte Hydrazin berechneten Menge Brom (1 Mol. Brom auf 1 Mol. Azid), das ebenfalls mit Chlorcalcium getrocknet war, versetzt. Ein Theil dieser Lösung wurde nochmals eine Nacht über Chlorcalcium in der Kälte stehen gelassen. Die zweite Portion wurde in einem Kolben, der mit eingeschliffenem Kühler versehen war, auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei trat eine lebhafte Gasentwickelung auf. Nachdem diese vollkommen zu Ende war, und eine Probe der Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Lösungsmittels beim Erwärmen nicht mehr verpuffte, wurde die Lösung, die noch roth gefärbt war, im Vacuumexsiccator verdunstet. Schon bald schieden sich grosse blätterige Krystalle aus, die sich beim weiteren Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs bedeutend vermehrten. Als letzterer vollständig vertrieben war, wurde die Masse, die nun aus einem Brei jener Krystalle und einer geringen Menge eines gelblichen, stechend riechenden Oeles bestand, mit wenig trocknem Aether aufgenommen und von den Krystallen abgesaugt. Letztere erwiesen sich als identisch mit dem oben beschriebenen bromwasserstoffsauren β-Phenyläthylamin. Die ätherische Lösung des Oeles wurde über Chlorcalcium getrocknet, und hierauf ein Theil derselben nach dem Abdampfen des Aethers destillirt. Es war jedoch kaum eine Bromentwickelung wahrzunehmen, vielmehr zersetzte sich die Masse schon bei vorsichtigem Erwärmen vollständig. Nur wenige Tropfen destillirten in die Vorlage über, die beim Erkalten sofort erstarrten und sich als bromwasserstoffsaures Phenyläthylamin erwiesen.

Der zweite Theil der ätherischen Lösung wurde zur Entfernung des noch etwa darin enthaltenen freien Broms und des bromwasserstoffsauren Amins mit Soda und Wasser gewaschen und hierauf mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Hierbei trat zwar eine Entwicklung von Kohlensäure auf, doch schied sich der erwartete Diphenyläthylharnstoff nicht ab. Es hinterblieb ein braunes, zähflüssiges Oel, und die filtrirte, wässrige Lösung ergab nach dem Verdampfen eine geringe Menge eines

festen Rückstandes, der sich wiederum als bromwasserstoffsaures Amin erwies. Es scheint also trotz des Waschens mit Soda noch Dibromisocyansäureester vorhanden gewesen zu sein, der dann beim Kochen mit Wasser sogleich unter intermediärer Bildung von Isocyansäureester und Harnstoff zum bromwasserstoffsauren Amin führte.

Der zweite Theil der mit Brom versetzten Tetrachlorkohlenstofflösung wurde, nachdem er eine Nacht über Chlorcalcium gestanden, ebenfalls am Rückflusskühler erhitzt. Auch hierbei trat lebhafte Gasentwicklung auf, zugleich entfärbte sich aber nun die Flüssigkeit, und schon in der Wärme trat eine Abscheidung von blätterigen Krystallen ein. Beim Oeffnen des Kolbens entwichen bedeutende Mengen von Bromwasserstoff. Es wurde vermuthet, dass vielleicht das Brom substituirend auf ein Wasserstoffatom des Benzolkerns oder der Seitenkette gewirkt habe, doch ist dies wohl nicht anzunehmen, da sich die abgeschiedenen Krystalle abermals als bromwasserstoffsaures β-Phenyläthylamin erwiesen.

Experimentell abgeschlossen Heidelberg, Februar 1899.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XXI. Abhandlung.

5. Das Hydrazid und Azid der Phenylessigsäure;

von

Ernst Boetzelen.[1])

Die auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Curtius an der Phenylessigsäure studirten Reactionen verliefen glatt und fast quantitativ; alle erhaltenen Körper zeichneten sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus.

Aus Phenylessigester bildete sich glatt und leicht mit Hydrazinhydrat das gut krystallisirende Hydrazid

$$C_6H_5CH_2CO_2.NHNH_2,$$

dessen Ausbeute auf Zusatz neuer Mengen Hydrazinhydrat beträchtlich erhöht wurde.

Die Bildung des Phenylessigsäureazids $C_6H_5CH_2CO.N_3$ aus dem Hydrazid verläuft ebenfalls glatt und quantitativ in der für Benzazid angegebenen Weise. Phenylessigsäureazid ist flüssig, wie das Chlorid der Säure.

Durch Kochen mit Alkohol geht das Azid leicht in das grossblätterige Benzylurethan $C_6H_5CH_2NHCO_2C_2H_5$ über. Durch Kochen mit Wasser entsteht aus Phenylessigsäureazid ebenfalls glatt der in Wasser fast unlösliche Dibenzylharnstoff

$$CO\begin{<}NHCH_2C_6H_5\\NHCH_2C_6H_5\end{.}$$

---

[1]) Vgl. E. Boetzelen: „Ueber das Hydrazid der Phenylessigsäure"; Inaug.-Diss. Heidelberg 1898, Druck von J. Hörning.

Benzylurethan und Dibenzylharnstoff liefern bei der Hydrolyse mit Salzsäure glatt salzsaures Benzylamin. Beim Urethan verläuft die Reaction schon durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure, während Dibenzylharnstoff erst durch andauerndes Erhitzen im geschlossenen Rohr über 100° vollständig in salzsaures Benzylamin und Kohlensäure zerfällt.

Die aus dem salzsauren Salz in des üblichen Weise dargestellte Base erwies sich als mit Benzylamin identisch.

Zur Charakterisirung des Phenylessigsäurehydrazids als primäres Hydrazid wurden Condensationsproducte des Hydrazids mit Aldehyden und Ketonen dargestellt. Dieselben entstehen glatt bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Aldehyd bezw. Keton auf das Hydrazid in wässriger Lösung schon in der Kälte.

Bei der Einwirkung von Brom auf Phenylessigsäureazid sollte das Dibromisocyanat $C_6H_5CH_2.NCOBr_2$ entstehen. Man gewinnt in einer sorgfältig getrockneten Lösung von Tetrachlorkohlenstoff unter Gasentwicklung eine ölige Ausscheidung, welche beim Destilliren unter vermindertem Druck unter Bromentwicklung als hellgelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch unzersetzt überdestillirt und wahrscheinlich das Benzylisocyanat $C_6H_5CH_2N:CO$ darstellt. Mit diesem schon bekannten Körper konnte die Verbindung allerdings nicht mit Sicherheit identificirt werden. Kocht man das erhaltene Oel mit Wasser, so tritt Kohlensäureentwicklung ein; man erhält eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ein farbloser krystallinischer Körper ausschied. Derselbe war nicht mit dem erwarteten Dibenzylharnstoff identisch.

Kocht man das noch etwas feuchte Azid in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Brom, so scheiden sich nach dem Erkalten grosse, farblose Blätter aus, welche aus bromwasserstoffsaurem Benzylamin bestehen. Hier ist die Entstehung der Base jedenfalls der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und Bromwasserstoffs zuzuschreiben.

Experimentelles.

Phenylessigsäurehydrazid, $C_6H_5CH_2CONHNH_2$.

Das in der üblichen Weise in fast berechneter Menge erhaltene Hydrazid wurde aus verdünntem siedendem Alkohol umkrystallisirt.

0,1207 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2844 Grm. CO_2 und 0,0720 Grm. H_2O, entsprechend 0,0775 Grm. C und 0,008 Grm. H.

0,1292 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,6 Ccm. N bei 7° und 760 Mm., entsprechend 0,02377 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C_8	= 96 = 64,00	64,21 %
H_{10}	= 16 = 6,66	6,63 „
N_2	= 28 = 18,66	18,40 „
O	= 16 = 10,68	10,76 „
	150 100,00	100,00 %

Phenylessigsäurehydrazid krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen, haarförmigen, aus Benzol in kleinen, asbestglänzenden Nadeln, die scharf bei 116° schmelzen. Aus Wasser krystallisirt es in prächtig ausgebildeten Nadeln von lang prismatischem Habitus. Es ist lebhaft anisotrop und optisch zweiaxig. Die Auslöschung fällt nur selten mit den krystallographischen Begrenzungsrichtungen zusammen. Phenylessigsäurehydrazid ist leicht löslich in warmem absolutem Alkohol, heissem Benzol, warmem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Aether. Durch Kochen mit concentrirteren Säuren oder Alkalien wird es wieder in seine Componenten gespalten. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

Salzsaures Phenylessigsäurehydrazid, $C_6H_5CH_2CONHNH_2$, HCl.

Man löst Phenylessigsäurehydrazid in absolutem Alkohol und leitet unter guter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas ein. Das weisse Pulver wird mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

0,1848 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 Ccm. N bei 8,5° und 745 Mm., entsprechend 0,02693 Grm. N.

0,1280 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0991 Grm. AgCl, entsprechend 0,0245 Grm. Cl.

Berechnet für $C_9H_{11}N_2OCl$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	= 15,01	14,57 %
Cl = 35,5	= 19,02	19,14 „.

Salzsaures Phenylessigsäurehydrazid krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen, seideglänzenden anisotropen Nadeln von tafelförmigem Habitus, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in siedendem Aether, Benzol, Chloroform.

Formalphenylessigsäurehydrazid, $C_6H_5CH_2CONHN:CH_2$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man wässrige Formaldehydlösung und Hydrazid kräftig durchschüttelt. Das ölige Produkt wird mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des letzteren erstarrte dasselbe. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser trat Spaltung in die Componenten ein.

0,1149 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,8 Ccm. N bei 9° und 769 Mm., entsprechend 0,01923 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	= 17,28	16,75 %.

Formalphenylessigsäurehydrazid ist löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. Es schmilzt gegen 64°.

Benzalphenylessigsäurehydrazid, $C_6H_5CH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Farblose Krystallmasse, die aus Alkohol in schönen, moosartig angeordneten, speerförmigen, anisotropen Prismen vom Schmelzp. 154° krystallisirt.

0,1283 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 Ccm. N bei 7° und 748 Mm., entsprechend 0,0145 Grm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	= 11,76	11,76 %.

Benzalphenylessigsäurehydrazid ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in siedendem Aether, unlöslich in Wasser.

o-Oxybenzalphenylessigsäurehydrazid, $C_6H_5CH_2CONHN:CHC_6H_4(OH)$.

Bildet aus Alkohol farblose, breite, anisotrope Prismen mit zugespitzten Endflächen, die parallel der Längsaxe auslöschen. Schwalbenschwanzbildungen. Es schmilzt bei 188°.

0,2007 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,8 Ccm. N bei 11° und 766 Mm., entsprechend 0,02139 Grm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11{,}02$	10,66 %.

o-Oxybenzalphenylessigsäurehydrazid ist leicht löslich in siedendem Alkohol, kaltem Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, siedendem Aether, unlöslich in kaltem Aether und Wasser.

Acetessigesterphenylessigsäurehydrazid,

$$C_6H_5CH_2CONHN:C\begin{matrix}CH_3\\ CH_2.CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Krystallisirt aus wässrigem Alkohol in haarförmigen, schwach anisotropen Prismen vom Schmelzpunkt 105°.

0,0841 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1971 Grm. CO_2 und 0,054 Grm. H_2O, entsprechend 0,0538 Grm. C und 0,0060 Grm. H.

0,0825 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7,4 Ccm. N bei 8° und 768 Mm., entsprechend 0,009034 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3N_2$:		Gefunden:
$C_{14} = 168$	$= 64{,}12$	63,97 %
$H_{18} = 18$	$= 6{,}87$	7,13 „
$N_2 = 28$	$= 10{,}68$	10,95 „
$O_3 = 48$	$= 18{,}33$	17,95 „
262	100,00	100,00 %.

Acetessigesterphenylessigsäurehydrazid ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, ziemlich löslich in heissem Benzol und kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Aether und Ligroïn.

Symmetrisches secundäres Phenylessigsäurehydrazin, $C_6H_5CH_2CONHNHCOCH_2C_6H_5$.[1])

3 Grm. Phenylessigsäurehydrazid werden in Alkohol auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt und nach und nach

[1]) Ber. 30, 1889; Ann. Chem. 298, 24.

1 Grm. Jod in alkoholischer Lösung zugesetzt. Unter Stickstoffentwicklung scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, deren Zahl sich beim Erkalten bedeutend vermehrt. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird in Wasser aufgenommen, um jodwasserstoffsaures Hydrazin zu entfernen. Die Substanz wird aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt.

0,0899 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7,6 Ccm. N bei 9° und 769 Mm., entsprechend 0,00925 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 10{,}45$	10,29 %.

Symmetrisches Phenylessigsäurehydrazin krystallisirt in prächtigen, seideglänzenden, anisotropen Blättchen von tafelförmigem Habitus oder länger gestreckten Prismen mit schiefen Endflächen. Zwillingsbildungen. Es schmilzt bei 231° und ist leicht löslich in kaltem Benzol und heissem Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Aether und Alkalien.

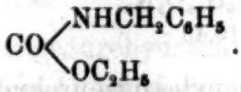
0,8 Grm. symmetrisches secundäres Phenylessigsäurehydrazin gaben mit verdünnter Schwefelsäure destillirt 0,76 Grm. Phenylessigsäure und 0,58 Grm. Benzalazin; berechnet 0,81 Grm. Phenylessigsäure und 0,62 Grm. Benzalazin.

Phenylessigsäureazid, $C_6H_5CH_2CO.N_3$.

10 Grm. Phenylessigsäurehydrazid werden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Noch besser verfährt man, wenn man fertiges salzsaures Phenylessigsäurehydrazid in Wasser löst. Zu der mit Eis gekühlten und mit Aether überschichteten Flüssigkeit lässt man durch einen Tropftrichter, der bis unter den Aether reicht, langsam die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser unter Umrühren zufliessen. Das Azid scheidet sich alsbald ölig aus und wird sofort vom Aether aufgenommen. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Aether wäscht man die Auszüge vorsichtig mit Sodalösung und mit Wasser. Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers das Azid als klares, wasserhelles, leicht bewegliches Oel von äusserst stechendem, die Nasen- und Augenschleimhäute stark reizendem Geruch. Das Azid zeigt beim

Erhitzen auf dem Spatel keine besonders explosiven Eigenschaften; es verpufft mit russender Flamme. Eine Stickstoffbestimmung wurde bisher nicht ausgeführt. Kocht man die Verbindung mit verdünnten Alkalien, so löst sich das Oel auf; beim Ansäuern fällt Phenylessigsäure aus und beim Kochen entweicht Stickstoffwasserstoff.

Benzylcarbaminsäureäthylester[1]),



Trocknes Phenylessigsäureazid wird in einem Kolben am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol, der über entwässertem Kupfersulfat getrocknet war, auf dem Wasserbade acht Stunden lang gekocht. Das Produkt bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als dickflüssiger Syrup zurück, welcher im Vacuumexsiccator zu einem farblosen Kuchen erstarrt. Letzterer wurde zerrieben und aus heissem Ligroïn umkrystallisirt.

0,2131 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5225 Grm. CO_2 und 0,1415 Grm. H_2O, entsprechend 0,1425 Grm. C und 0,0157 Grm. H.

0,1732 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,6 Ccm. N bei 9° und 768 Mm., entsprechend 0,0141 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$:			Gefunden:
C_{10}	= 120	= 67,04	66,87 %
H_{13}	= 13	= 7,26	7,38 „
N	= 14	= 7,82	8,14 „
O_2	= 32	= 17,88	17,61 „
	179	100,00	100,00 %.

Benzylurethan krystallisirt aus Ligroïn in grossen, wundervoll ausgebildeten, atlasglänzenden, anisotropen Blättern vom Schmelzp. 46°. Es ist spielend leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aether, leicht löslich auch in verdünntem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, nicht löslich in verdünnten Säuren oder Alkalien.

---

[1]) Ber. **3**, 518; **31**, 180, 2644.

Dibenzylharnstoff, [1])

$$CO\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\NHCH_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Dibenzylharnstoff bildet sich aus Phenylessigsäureazid, wenn man letzteres mit Wasser vorsichtig am Rückflusskühler erwärmt. Nach kurzer Zeit scheidet sich unter lebhafter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung der Harnstoff aus. Die farblose Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0,1823 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4997 Grm. CO_2 und 0,1056 Grm. H_2O, entsprechend 0,1363 Grm. C und 0,0117 Grm. H.

0,1170 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,2 Ccm N bei 9° und 765 Mm., entsprechend 0,0135 Grm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$:			Gefunden:
C_{15}	= 180	= 75,00	74,77 %
H_{16}	= 16	= 6,67	6,42 „
N_2	= 28	= 11,66	11,58 „
O	= 16	= 6,67	7,23 „
	240	100,00	100,00 %.

Dibenzylharnstoff krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, seideglänzenden, rosetteartig gruppirten, speerförmigen, anisotropen Nadeln mit zugespitzten Enden vom Schmelzpunkt 167°. Er ist leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether und Alkali.

Salzsaures Benzylamin aus Phenylessigsäureazid, $C_6H_5CH_2NH_2$, HCl.

I. 3 Grm. Benzylurethan wurden acht Stunden lang am Rückflusskühler mit rauchender Salzsäure gekocht. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, worauf der krystallinisch erstarrende Rückstand abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute an salzsaurem Benzylamin betrug 2 Grm. = 83 % der Theorie.

II. 5 Grm. Dibenzylharnstoff wurden im Einschmelzrohr mit concentrirter Salzsäure auf 135° acht Stunden lang erhitzt.

[1]) Ber. 4, 412; 5, 92, 27, 3379; Ann. Chem. 309, 203.

Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich nur geringer Druck. Es wurde deshalb der Rohrinhalt abermals acht Stunden lang auf 135° erhitzt. Jetzt zeigte sich beim Oeffnen des Rohres starker Druck; die Flüssigkeit war klar. Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, und das fast reine, salzsaure Benzylamin aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0,1889 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4065 Grm. CO_2 und 0,1183 Grm. H_2O, entsprechend 0,1109 Grm. C und 0,0131 Grm. H.

0,1198 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10,1 Ccm. N bei 9° und 755 Mm., entsprechend 0,01207 Grm. N.

0,1478 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1486 Grm. AgCl, entsprechend 0,03677 Grm. Cl.

Berechnet für $C_7H_{10}NCl$:			Gefunden:
C_7	= 84	= 58,54	58,70 %
H_{10}	= 10	= 6,96	6,93 „
N	= 14	= 9,76	10,06 „
Cl	= 35,5	= 24,74	24,88 „
	143,5	100,00	100,57 %.

Das salzsaure Benzylamin krystallisirte aus absolutem Alkohol in prächtigen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 256°.[1])

Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser mit reinem, festen Aetzkali und viel Chloroform versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Die chloroformische Lösung wurde über festem Kali getrocknet und fractionirt. Unter gewöhnlichem Druck ging die Base bei 183°—186° über. Unter 12 Mm. Druck destillirte sie bei 90°. Sie war mit Alkohol, Aether und Wasser in jedem Verhältniss mischbar und zog aus der Luft so stark Kohlensäure an, dass beim Abblasen der ätherischen Lösung auf dem Uhrglas kohlensaures Benzylamin zurückblieb.

Einwirkung von Brom auf Phenylessigsäureazid.

Lässt man Brom auf feuchtes Phenylessigsäureazid, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, am Rückflusskühler auf dem Wasserbad einwirken, so entfärbt sich nach einiger Zeit die Anfangs tief dunkelbraune Lösung unter Gasentwicklung immer mehr und scheidet schon in der Wärme farblose Krystalle ab, die sich beim Erkalten beträchtlich vermehren. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, auf Thon getrocknet und aus absolutem Alkohol

[1]) Hoogewerff u. van Dorp, Rec. chim. 5, 253.

umkrystallisirt. Eine Analyse des Körpers ergab die Zusammensetzung des bromwasserstoffsauren Benzylamins $C_6H_5CH_2NH_2$, HBr vom Schmelzp. 217°.[1])

0,2504 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,4 Ccm. N bei 9° und 751 Mm., entsprechend 0,0183 Grm. N.

0,0847 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0850 Grm. AgBr, entsprechend 0,03617 Grm. Br.

Berechnet für $C_7H_{10}NBr$:	Gefunden:
N = 14 = 7,45	7,31 %
Br = 80 = 42,55	42,70 „.

Das bromwasserstoffsaure Benzylamin krystallisirte in prächtig ausgebildeten, glänzenden Blättchen, die dem salzsauren Benzylamin sehr ähnlich sahen. Es war ungemein leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Sorgfältig über geschmolzenem Chlorcalcium in Tetrachlorkohlenstoff getrocknetes Phenylessigsäureazid wurde mit der für zwei Atome berechneten Menge Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung versetzt und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, bis nach einigen Stunden eine Probe im Reagensrohr nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nicht mehr verpuffte. Nach dem Erkalten schied sich eine syrupöse Masse aus, welche von einzelnen Krystallen von bromwasserstoffsaurem Benzylamin durchsetzt war. Diese Masse ging beim Kochen mit Wasser unter Abgabe reichlicher Mengen Brom bis auf einen geringen öligen Rückstand in Lösung. Nach dem Erkalten der letzteren schied sich eine farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, krystallinische Substanz aus, welche bei 121° schmolz, aber nicht mit dem erwarteten Dibenzylharnstoff identisch war.

Der von der syrupösen Ausscheidung abgegossene Tetrachlorkohlenstoff wurde fractionirt. Es wurde ein unter 12 Mm. Druck bei 88°—90° übergehendes dickflüssiges Oel erhalten, welches beim Kochen mit Wasser denselben Körper vom Schmelzp. 121° ergab. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz wurde nicht angestellt.

Abgeschlossen Heidelberg, Juli 1898.

[1]) Wallach, Ann. Chem. 259, 308.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXII. Abhandlung.

6. Das Hydrazid der m-Chlorbenzoësäure;

von

Hans Foerster.[1])

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Curtius habe ich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Chlorbenzoësäureester untersucht, hauptsächlich um festzustellen, ob das kernsubstituirte Halogenatom in irgend einer Weise durch Diamid gleichzeitig beeinflusst werden könne. Es zeigte sich, dass ein derartiger Einfluss nicht beobachtet werden kann, dass vielmehr alle Reactionen glatt wie bei der nicht substituirten Benzoësäure verlaufen.

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich auch das secundäre symmetrische m-Chlorbenzoësäurehydrazid nach dem Stollé'schen Verfahren[2]) in die Dichlordiphenylderivate des Furo-, Thio- und Pyrrodiazols umzuwandeln. Es zeigte sich, dass auch hier alle Reactionen in der gewünschten Weise verliefen.[3])

Aus m-Chlorbenzoësäureester bildete sich glatt und leicht mit Hydrazinhydrat das schön krystallisirende m-Chlorbenzhydrazid $C_6H_4ClCONHNH_2$ in fast quantitativer Ausbeute.

Lässt man auf dieses Hydrazid salpetrige Säure ein-

---

[1]) Vgl. Foerster: „Ueber Stickstoffabkömmlinge der m-Chlorbenzoësäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von J. Hörning.

[2]) Ber. 32, 797.

[3]) Ueber die letzteren Versuche wird an besonderer Stelle berichtet werden (Curtius).

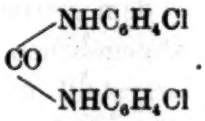
wirken, so erhält man m-Chlorbenzazid $C_6H_4ClCON_3$ als farbloses Oel.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol lieferte das Azid m-Chlorphenylcarbaminsäureäthylester

$$C_6H_4ClNHCO_2C_2H_5,$$

ein farbloses, dickflüssiges, schweres Oel.

Durch Kochen mit Wasser entsteht der prächtig krystallisirende m-Dichlordiphenylharnstoff



m-Chlorphenylurethan und m-Dichlordiphenylharnstoff liefern beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr salzsaures m-Chloranilin.

Das salzsaure Salz und die hieraus mit Alkali in Freiheit gesetzte Base erwiesen sich identisch mit dem von Beilstein und Kurbatow aus m-Chlornitrobenzol und Zinnchlorür dargestelltem m-Chloranilin.[1])

Um m-Chlorbenzhydrazid als primäres Hydrazid zu charakterisiren, wurden durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen Verbindungen dargestellt:

Benzal-m-Chlorbenzhydrazid $C_6H_5CH:NNHCOC_6H_4Cl$,

m-Nitrobenzal-m-Chlorbenzhydrazid

$$C_6H_4(NO_2)CH:NNHCOC_6H_4Cl,$$

Cinnamyliden-m-Chlorbenzhydrazid

$$C_6H_5CH:CHCH:NNHCOC_6H_4Cl,$$

Aceton-m-Chlorbenzhydrazid $(CH_3)_2C:NNHCOC_6H_4Cl$.

Behandelt man m-Chlorbenzhydrazid mit alkoholischer Jodlösung, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und jodwasserstoffsaurem Hydrazin das symmetrische secundäre m-Chlorbenzoylhydrazin $C_6H_4ClCONHNHCOC_6H_4Cl$.

Bedeutend bessere Ausbeute an letzterem erhält man durch Einwirkung von m-Chlorbenzoësäureester auf m-Chlorbenzhydrazid im Bombenrohr.

---

[1]) Ann. Chem. 176, 45.

Experimentelles.

m-Chlorbenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\,(1)\\ CONHNH_2\,(3)\end{cases}$$

Die nöthige m-Chlorbenzoësäure habe ich aus Amidobenzoësäure mittelst der Sandmeyer'schen Reaction[1]) dargestellt.

Der Ester wurde aus dem getrockneten Rohprodukt nach dem von Emil Fischer angegebenen Verfahren mit 5procent. alkoholischer Salzsäure dargestellt und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Ausbeute: 90 %.

17,5 Grm. Hydrazinhydrat werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Erlenmeyer'schen Kolben zu gelindem Sieden erhitzt. Dazu lässt man 50 Grm. m-Chlorbenzoësäureäthylester in dem Maasse zufliessen, wie sich der Ester in dem Hydrate bezw. in dem bei der Reaction freiwerdenden Alkohol auflöst. Nach einiger Zeit erstarrt plötzlich das Reactionsgemisch zu einer weissen, strahligen Masse, die abgesaugt und zunächst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und Aether gewaschen wird. Die Mutterlauge wird stark eingeengt und von Neuem mit etwas Hydrazinhydrat am Rückflusskühler gekocht, um etwa noch unveränderten Ester in Hydrazid überzuführen. Man wiederholt dieses Verfahren mehrmals und erzielt so eine Ausbeute von 97 %. Das Rohprodukt wird aus Wasser umkrystallisirt.

0,2020 Grm. gaben, mit CrO_4Pb verbrannt, 0,3645 Grm. CO_2 und 0,0779 Grm. H_2O, entsprechend 0,09941 Grm. C und 0,00865 Grm. H.

0,1231 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,5 Ccm. N bei 17° und 760 Mm., entsprechend 0,02031 Grm. N.

0,1635 Grm. gaben nach Carius 0,1389 Grm. AgCl, entsprechend 0,03436 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_7ON_2Cl$:		Gefunden:
C_7	84,0	49,27	49,21 %
H_7	7,0	4,11	4,28 „
Cl	35,5	20,82	21,01 „
N_2	28,0	16,42	16,50 „
O	16,0	9,38	9,00 „
M.	170,5	100,00	100,00 %.

[1]) Sandmeyer, Ber. 17, 1634.

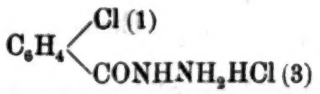
m-Chlorbenzhydrazid ist in kaltem Wasser oder Alkohol schwer, in heissem Wasser oder Alkohol leicht löslich. Ebenso verhält es sich gegen Benzol, Xylol und Chloroform. In Aether oder Ligroïn ist es unlöslich, in Aceton oder Eisessig leicht löslich.

m-Chlorbenzhydrazid krystallisirt aus Wasser und aus absolutem Alkohol in prächtigen langen Nadeln, aus Benzol und aus Chloroform in kleinen, asbestglänzenden Nädelchen, welche bei 158° schmelzen.

In kalter, verdünnter Schwefelsäure ist das Hydrazid unzersetzt löslich. Beim Kochen mit concentrirten Säuren und Alkalien wird es wieder in seine Componenten gespalten.

m-Chlorbenzhydrazid reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung dagegen erst in der Wärme.

Salzsaures m-Chlorbenzhydrazid,



Man löst m-Chlorbenzhydrazid in absolutem Alkohol und leitet unter guter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas ein. Nach einiger Zeit fällt das salzsaure Salz als weisses, krystallinisches Pulver aus, das mit etwas Alkohol und Aether ausgewaschen und im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet wird.

Die gleiche Verbindung lässt sich auch auf eine andere Weise darstellen: man löst 1 Grm. m-Chlorbenzhydrazid in 5 Grm. Alkohol und giesst eine gleiche Menge concentrirte wässrige Salzsäure hinzu; es scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der nach einiger Zeit abgesaugt und aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wird.

0,1156 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 25° und 758 Mm., entsprechend 0,01535 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_8ON_2Cl_2$:		Gefunden:
N_2	28,0	13,53	13,28 %.

Salzsaures m-Chlorbenzhydrazid krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in kleinen, schillernden Blättchen, die gegen 250° unter Gasentwicklung schmelzen. Es ist äusserst leicht

löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

Benzal-m-chlorbenzhydrazid, $C_6H_5CH:NNHCOC_6H_4Cl$.

Die berechnete Menge Benzaldehyd wird mit einer wässrigen Lösung von m-Chlorbenzhydrazid unter Zusatz weniger Tropfen Essigsäure in einer Stöpselflasche anhaltend geschüttelt. Hierbei setzt sich alsbald das Condensationsprodukt in schneeweissen Flocken ab, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°.

0,1164 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,3 Ccm. N bei 19,5° und 760 Mm., entsprechend 0,01297 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2Cl$:		Gefunden:
N_2	28,0	10,83	11,14 %

Benzal-m-chlorbenzhydrazid krystallisirt aus Alkohol in weissen, moosartigen Krystallen; es ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol.

m-Nitrobenzal-m-chlorbenzhydrazid, $C_6H_4(NO_2)CH:NNHCOC_6H_4Cl$.

m-Nitrobenzal-m-chlorbenzhydrazid wird in gleicher Weise wie Benzal-m-chlorbenzhydrazid durch Schütteln von m-Nitrobenzaldehyd mit der wässrigen Lösung des Hydrazids gewonnen und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, kleine Nadeln.

0,1340 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,4 Ccm. N bei 20° und 760 Mm., entsprechend 0,01876 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3N_3Cl$:		Gefunden:
N_3	42,0	13,84	14,00 %.

Cinnamyliden-m-chlorbenzhydrazid, $C_6H_5CH:CHCH:NNHCOC_6H_4Cl$.

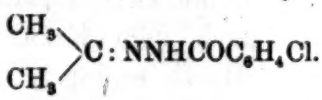
Wird nach dem gleichen Verfahren durch Condensation von Zimmtaldehyd und m-Chlorbenzhydrazid dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in gelben schönen Nadeln.

0,1263 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,2 Ccm. N bei 21° und 764 Mm., entsprechend 0,01282 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}ON_2Cl$:		Gefunden:
N_2	28,0	9,84	10,15 %.

Cinnamyliden-m-chlorbenzhydrazid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und in heissem Alkohol.

Aceton-m-chlorbenzhydrazid,



Aequimolekulare Mengen von m-Chlorbenzhydrazid und reinem Aceton werden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die erhaltene Lösung zu einer strahligen Krystallmasse, die abfiltrirt und aus Aceton umkrystallisirt wird. Kleine, prächtige Nadeln vom Schmelzp. 97°.

Beim Versuche, das so gewonnene Aceton-m-chlorbenzhydrazid aus Alkohol umzukrystallisiren, schied sich nach dem Erkalten reines m-Chlorbenzhydrazid vom Schmelzp. 158° ab. Durch Kochen mit Alkohol wird also Aceton abgespalten, und man gewinnt das Hydrazid wieder zurück. Dieselbe Zersetzung erfolgt noch leichter beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren. Schüttelt man nämlich die so erhaltenen Lösungen mit Benzaldehyd, so erhält man die Benzalverbindung des Hydrazids.

0,2582 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 31,2 Ccm. N bei 18° und 754,5 Mm., entsprechend 0,03577 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}ON_2Cl$:		Gefunden:
N_2	28,0	13,30	13,85 %.

Symmetrisches secundäres m-Chlorbenzoylhydrazin,

$C_6H_4ClCO.NHNH.COC_6H_4Cl$.

25 Grm. m-Chlorbenzhydrazid werden in Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt; hierzu werden nach und nach 7,5 Grm. Jod in alkoholischer Lösung zugesetzt (2 Mol. Jod auf 10 Mol. Hydrazid). Anfangs entfärbt sich die Lösung schnell unter Gasentwicklung; nachdem man alles Jod hinzugefügt, gelingt es trotz längeren Kochens nicht, eine vollständige Entfärbung zu erzielen. Nach 4stündigem Erhitzen wurde die Reaction als beendet angesehen. Giesst man nun nach dem Erkalten Wasser zu, so scheidet sich das Dihydrazid als ein dicker, weisser Niederschlag ab, der abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystalli-

sirt wird. Behandelt man die Mutterlauge nochmals mit Jod, so lassen sich weitere geringe Mengen Dihydrazid gewinnen.

Aus 25 Grm. Hydrazid erhielt ich 13,29 Grm. Dihydrazid, entsprechend 58,66 % der Theorie.

Man kann auch die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade einengen, so dass nach dem Erkalten das Dihydrazid zu einer warzenförmigen Masse erstarrt, die durch noch anhaftende Jodlösung gelb erscheint; dieselbe wird abgesaugt, durch Waschen mit viel Wasser von jodwasserstoffsaurem Hydrazin befreit, dann mit Alkohol und zuletzt so lange mit Aether ausgewaschen, bis das Dihydrazid vollkommen farblos ist.

Bedeutend bessere Ausbeute wurde nach folgendem Verfahren erzielt.

3 Grm. m-Chlorbenzhydrazid und 3,5 Grm. m-Chlorbenzoësäureäthylester wurden im geschlossenen Rohr sechs Stunden lang auf 150°—160° und gegen Ende bis auf 200° erhitzt; beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck und der Inhalt war zu einer krystallinischen Masse erstarrt; dieselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt zeigte nach dem Trocknen sogleich den Schmelzpunkt des reinen Dihydrazids bei 264°. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeengt, und der Rückstand nochmals im Rohr erhitzt. Im Ganzen gewann ich 4,08 Grm. Di-m-chlorbenzoylhydrazin, das beim Kochen mit verdünnter Natronlauge glatt und ohne Rückstand in Lösung ging und durch Zusatz von Säuren unverändert wieder ausfiel. Die Ausbeute an Di-m-chlorbenzoylhydrazin betrug somit 75 %.

Di-m-chlorbenzoylhydrazin wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt, aus dem es in warzenförmigen Aggregaten ausgeschieden wird; in der gleichen Form wird es auch aus absolutem Alkohol erhalten. Aus verdünntem Alkohol scheiden sich nach achttägigem Stehen am Boden des Gefässes kleine Nadeln aus, die sich auch nach längerem Stehenlassen nicht vermehren und gleichfalls den Schmelzp. 264° zeigen.

0,1015 Grm. gaben, mit CrO_4Pb verbrannt, 0,2015 Grm. CO_2 und 0,0323 Grm. H_2O, entsprechend 0,05495 Grm. C und 0,003588 Grm. H.

0,1608 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,3 Ccm N bei 26,5° und 754 Mm., entsprechend 0,0146 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	54,36	54,14 %
H_{10}	10	3,23	3,53 „
N_2	28	9,06	9,08 „.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn und Chloroform, löslich in Aceton, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Sie löst sich ferner in heisser alkoholischer Kalilauge, wird aber durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden; in ähnlicher Weise fällt Salzsäure aus der Lösung in heissen wässrigen Alkalien unverändertes Di-m-chlorbenzoylhydrazin. Beim Kochen mit Säuren zerfällt die Verbindung in m-Chlorbenzoësäure und Hydrazinsalz.

m-Chlorbenzazid,

$$C_6H_4\begin{cases}Cl\ (1)\\ CO.N_3\ (3)\end{cases}.$$

5 Grm. salzsaures m-Chlorbenzhydrazid wurden in Wasser gelöst. Zu der mit Eis gekühlten und mit Aether überschichteten Lösung wurde durch einen Tropftrichter, dessen Ende bis unter den Aether reichte, die berechnete Menge Natriumnitritlösung langsam zufliessen gelassen; dabei entstand eine milchige Trübung, welche jedoch beim Schütteln sogleich vom Aether aufgenommen ward. Nachdem alles Nitrit zugegeben, wurde im Scheidetrichter noch mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge zuerst mit einer Spur Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und hierauf mehrere Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb ein farbloses Oel, welches auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

m-Chlorbenzazid besitzt den bekannten starken, zu Thränen reizenden Geruch der aromatischen Azide; auf dem Platinblech in der Flamme erhitzt, zeigt es keine besonders explosiven Eigenschaften; beim Erhitzen im Reagensglase verpufft es mit leichtem Knall.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Eine Stickstoffbestimmung wurde bisher nicht ausgeführt. Dass aber

das erhaltene Oel wirklich das Azid ist, ergiebt sich aus den im Folgenden beschriebenen Umsetzungen mit Alkohol und Wasser.

m-Chlorphenylcarbaminsäureäthylester[1]) (aus m-Chlorbenzazid).

Trocknes m-Chlorbenzazid wurde in einem Kolben am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol, der über entwässertem Kupfersulfat getrocknet war, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Schon bei gelindem Erwärmen trat heftige Stickstoffentwicklung ein; nach achtstündigem Erwärmen wurde die Reaction als beendet angesehen.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb ein schweres, dickes Oel zurück. Wegen der geringen Menge unterliess ich eine Destillation des Oels, sondern erhitzte es direct mit concentrirter Salzsäure 4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 120°. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure; der Röhreninhalt bestand aus salzsaurem m-Chloranilin.

m-Dichlordiphenylharnstoff[2]) (aus m-Chlorbenzazid),

$$CO\begin{<}NHC_6H_4Cl\\NHC_6H_4Cl\end{.}$$

m-Dichlordiphenylharnstoff entsteht aus m-Chlorbenzazid, wenn man letzteres in einem Kölbchen mit Wasser mehrere Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Schon bei gelindem Erwärmen beginnt eine lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure. Zugleich schieden sich in Wasser unlösliche Krystalle ab, die nach dem Erkalten abfiltrirt und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden.

0,1923 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,5 Ccm. N bei 20° und 765 Mm., entsprechend 0,019 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$:		Gefunden:
N	28	9,96	9,88 %.

---

[1]) Bull. [3] **21**, 955.

[2]) Bull. [3] **21**, 302; Gazz. chim. [2] **29**, 129.

m-Dichlordiphenylharnstoff wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr acht Stunden lang auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen entwich Kohlensäure. Das salzsaure m-Chloranilin hatte sich in Blättchen abgeschieden.

m-Chloranilin[1]) (aus m-Chlorbenzazid).

Aus dem auf diese Weise sowohl aus dem Urethan wie aus dem Harnstoff gewonnenen salzsauren m-Chloranilin wurde die freie Base dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das Salz in Wasser gelöst und mit überschüssiger Kalilauge versetzt; sodann ward mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine braun gefärbte Flüssigkeit zurück, die bei 230° als wasserhelles Oel überging.

---

[1]) Ann. Chem. 176, 45.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung;

von

Th. Curtius.

III. Abhandlung.

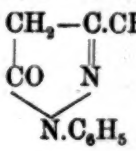
7. Ueber Pyrazolon(3)essigsäure;

von

August Kufferath.[1])

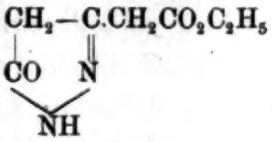
Auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Curtius habe ich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetondicarbonsäureester studirt.

Aus Acetondicarbonsäureester hatte v. Pechmann[2]) mit Phenylhydrazin schon (1) Phenyl-Pyrazolon(3)essigester

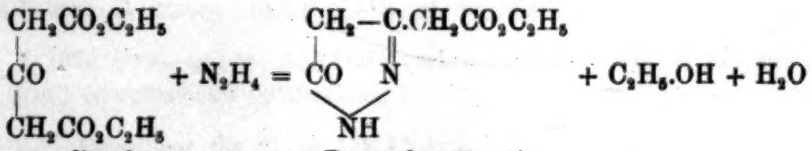


erhalten.

Ganz analog wirkt, wie aus nachstehenden Untersuchungen hervorgeht, Diammoniumhydrat auf Acetondicarbonsäureester ein, indem der wohlcharakterisirte Pyrazolon(3)essigester



entsteht:



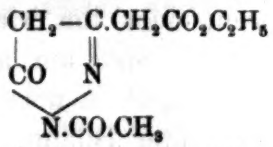
Acetondicarbonsäureester — Pyrazolon(3)essigester.

[1]) Vgl. August Kufferath: „Das Hydrazid der (3)Pyrazolonessigsäure". Inaug.-Diss. 1899. Druck von Henry, Bonn.

[2]) Ann. Chem. **261**, 170.

Ebensowenig wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester konnte im vorliegenden Falle das intermediär entstehende Hydrazon isolirt werden.

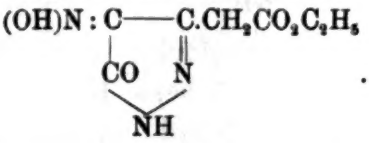
Die Ueberführung des Pyrazolonessigesters mittelst Essigsäureanhydrid in (1) Acetyl-Pyrazolon(3)essigester



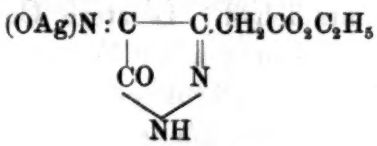
(1) Acetylpyrazolon(3)essigester

gelingt leicht.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den Ester entstand (4) Isonitrosopyrazolon(3)essigester

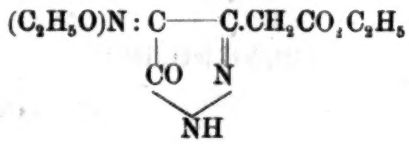


Diese Verbindung liefert unter geeigneten Bedingungen (4) Isonitrososilber-Pyrazolon(3)essigester

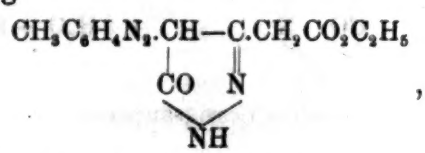


Das Silbersalz ist sehr zersetzlich; auch verpufft es beim Erhitzen sehr lebhaft.

Aus demselben wurde durch Behandeln mit Jodäthyl Pyrazolon(3)essigester(4)isonitrosoäther gewonnen:



Pyrazolon(3)essigester setzt sich mit p-Diazotoluolsulfat zu einem gelbfärbenden, wohlcharakterisirten Farbstoff von der Zusammensetzung



dem Pyrazolon(3)essigester(4)azotoluol, um.

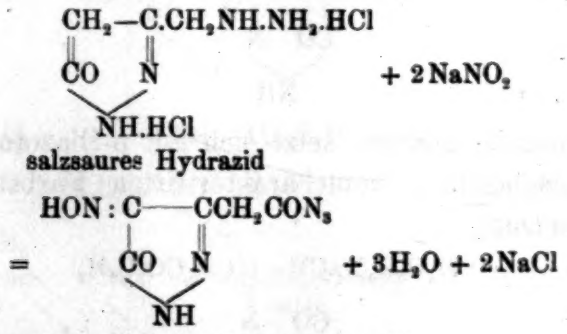
Der saure Charakter dieses Farbstoffs geht aus seiner Löslichkeit in Natronlauge hervor. Er bildet ferner ein prächtiges, hellrothes Silbersalz.

Vielfache Versuche, Pyrazolonessigester zu verseifen, oder ihn durch Einwirkung von Benzaldehyd in eine Benzylidenverbindung überzuführen, oder ihn wie (3)Methylpyrazolon[1]) durch Oxydation abzubauen, sind mir misslungen.

Pyrazolonessigester reagirt in normaler Weise mit einem Molekül Hydrazinhydrat unter Bildung von Pyrazolon(3)essigsäurehydrazid

Es ist mir nicht geglückt, durch Condensation dieses Hydrazids mit einem Keton bezw. Ketoderivat, auch nicht mit Acetaldehyd oder Formaldehyd, zu gut charakterisirten Körpern zu gelangen, wohl aber erhielt ich die entsprechenden Verbindungen mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd und Zimmtaldehyd. Letztere Condensationsprodukte sind mit Ausnahme desjenigen mit Zimmtaldehyd, welches gelb gefärbt ist, fast farblos, mikrokrystallin und zeigen hohe Zersetzungstemperaturen. Sie können merkwürdiger Weise nicht ganz ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Pyrazolon(3)essigsäurehydrazid verbindet sich mit 2 Mol Salzsäure zu einem wohlcharakterisirten Chlorhydrat. Durch Einwirkung von Nitrit auf dieses Salz entsteht im Sinne der Gleichung:



salzsaures Hydrazid

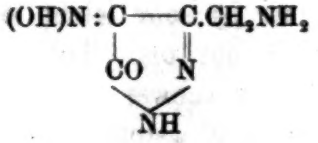
(4)Isonitrosopyrazolon(3)essigsäureazid

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 89.

das (4)Isonitrosopyrazolon(3)essigsäureazid, indem ein zweites Molekül salpetriger Säure wahrscheinlich die Methylengruppe angreift.

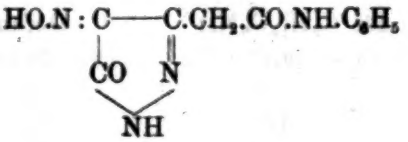
Dieses Isonitrosoazid ist ein krystallisirter, flüchtiger, selbst in trocknem Zustande nur kurze Zeit haltbarer Körper. Eine Probe desselben Azids, welches stimmende Zahlen für Stickstoff geliefert hatte, enthielt, nach kaum drei Stunden nochmals der Analyse unterworfen, schon zwei Procent Stickstoff weniger. Eine Probe, welche aus einem Gemisch von Aether und Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisirt war, enthielt schon 10 Procent Stickstoff weniger, als die berechnete Menge.

Wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit der Isonitrosogruppe zeigte der Körper so zersetzliche Eigenschaften, dass die Umlagerungsreactionen, welche die Azide mit Wasser oder Alkohol geben, nur zu verschmierten Substanzen führten, aus denen sich weder das Urethan noch der Harnstoff gewinnen liessen. Werden diese dunklen Produkte mit concentrirter Salzsäure stehen gelassen, schwach erwärmt, gekocht oder unter Druck erhitzt, so tritt stets vollkommene Zersetzung des Moleküls ein, daran vor Allem erkennbar, dass in dem Reactionsgemisch neben salzsaurem Hydrazin auch eine beträchtliche Menge Salmiak auftrat. Somit war es unmöglich, auf diesem Wege zu dem erwarteten (4)Isonitropyrazolon-(3)methylamin



zu gelangen.

Um den Beweis zu liefern, dass das Isonitrosoazid hier wirklich vorlag, wurde dessen Anilid, das (4)Isonitrosopyrazolon(3)acetanilid,

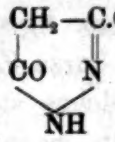


dargestellt.

(4)Isonitrosopyrazolon(3)essigsäureazid zeigt nicht die Liebermann'sche Reaction, ebensowenig wie das Isonitrosoderivat des Pyrazolonessigesters selbst.

Experimentelles.

Pyrazolon(3)essigester,



Der zu nachstehenden Versuchen grösstentheils benutzte Acetondicarbonsäureester wurde in liebenswürdiger Weise von den Höchster Farbwerken dem hiesigen Institute zur Verfügung gestellt.

Zur Darstellung des Pyrazolonessigesters lässt man 50 Grm. reines Hydrazinhydrat tropfenweise in 200 Grm. in Eis gekühlten Acetondicarbonsäurester einfliessen, und überlässt dann das Reactionsgemisch sich selbst. Dasselbe erstarrt nach 24 Stunden, schneller noch durch Einimpfen geringer Mengen schon fertigen Esters, zu einem gelblich-weissen Krystallbrei, der abgesaugt und mit wenig Aether und Alkohol ausgewaschen wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle kann man das auf diese Weise gewonnene Rohproduct von den ihm beigemengten Spuren von Hydrazid befreien, wobei man indessen vermeiden muss, das Wasser bis zum Sieden zu erhitzen. Der reine Ester krystallisirt in schön perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 189°—190°. Er ist sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, leicht in Alkohol und Toluol, mässig in Wasser, Chloroform und Benzol, schwer in Aether und unlöslich in Ligroïn und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1492 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2713 Grm. CO_2, entsprechend 0,0739 Grm. C und 0,0819 Grm. H_2O, entspr. 0,0091 Grm. H. 0,1243 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 17,6 Ccm. N bei 746 Mm. und 14°, entsprechend 0,0203 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_{10}O_3N_2$:			Gefunden:
C_7	= 84 =	49,41	49,53 %
H_{10}	= 10 =	5,88	6,09 „
N_2	= 28 =	16,47	16,35 „
O_3	= 48 =	28,24	28,03 „
M.	=170 =	100,00	100,00 %.

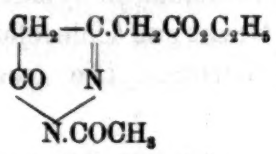
Pyrazolonessigester wurde mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure und mit nicht

zu concentrirtem Salmiakgeist stehen gelassen bezw. schwach erwärmt; aus der sich bald rötlich-braun färbenden Lösung konnte weder durch Einengen im Vacuum, eventuell nach dem Ansäuern, noch durch Ausäthern Pyrazolonessisäure abgeschieden werden. Durch Behandeln mit der berechneten Menge metallischen Natriums in absolut alkoholischer Lösung konnte auch das Natriumsalz der Säure nicht isolirt werden, indem nur bräunliche Schmieren entstanden. Der Ester wurde mit Barythydratlösung erwärmt und der Ueberschuss von Baryt durch Kohlensäure gefällt. Das Filtrat lieferte durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls nicht die freie Säure, vielmehr resultirte dieselbe schmierige Substanz, wie bei den übrigen Versuchen.

Pyrazolon(3)essigester zeigte nach Versuchen, welche Herr Dr. Duisberg im physiologischen Laboratorium der Farbenfabriken in Elberfeld die Güte hatte vornehmen zu lassen, ähnlich fieberwidrige Eigenschaften wie (3)Methylpyrazolon. Folgende Beobachtungen wurden dabei gemacht:

„Ein Versuch an Fischen ergab im Vergleich zu Antipyrin bei einprocentiger Lösung frühzeitige Lähmung der Athmung, Verlangsamung der Circulation, keine Reflexsteigerung, die Lebensdauer ist aber günstiger als bei Antipyrin. Beim Frosch macht sich besonders Lähmung des verlängerten Markes (Athmung unregelmässig mit grossen Pausen, Unvermögen, sich aus der Rückenlage zu erheben) geltend. Beim Kaninchen sind zur Erniedrigung der Körpertemperatur grössere Gaben als von Antipyrin nöthig. Die von Tappeiner bei manchen Pyrazolonderivaten beobachtete harntreibende Wirkung liess sich trotz Verabreichung einer Dosis von 1,2 Grm. nicht wahrnehmen."

(1)Acetylpyrazolon(3)essigester,



2 Grm. reiner Ester wurden mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und so lange schwach erwärmt, bis klare Lösung eintrat. Letztere erstarrte im Kältegemisch

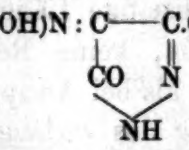
schnell zu einer krystallinischen Masse, welche auf dem Thonteller abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Der reine Körper zeigt den Schmelzpunkt 116°—117°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Aether und unlöslich in Ligroïn. Er bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches sich beim Liegen an der Luft allmählich gelb färbt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1894 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3531 Grm. CO_2, entsprechend 0,0963 Grm. C und 0,0987 Grm. H_2O, entspr. 0,01096 Grm. H.

0,1132 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 13,0 Ccm. N bei 18,5° und 763,5 Mm., entsprechend 0,0150 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:
C_9 = 108	= 50,94	50,84 %
H_{12} = 12	= 5,66	5,78 „
N_2 = 28	= 13,20	13,28 „
O_4 = 64	= 30,20	30,10 „
M. = 212	= 100,00	100,00 %.

(4)Isonitrosopyrazolon(3)essigester,



Die Isonitrosoverbindung wird am besten in der Weise dargestellt, dass man etwa 4 Grm. reinen Pyrazolonessigesters in wenig Wasser löst und in diese Lösung gasförmige salpetrige Säure einleitet, wobei man für gute Eiskühlung Sorge trägt. Es fällt alsbald ein gelber Körper aus, den man zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält dann goldgelbe, hellglänzende Blättchen, die zwischen 114° und 115,5° schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Wasser, Aceton und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und sehr schwer in Ligroïn. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

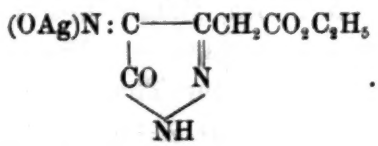
0,2148 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3315 Grm. CO_2, entsprechend 0,0904 Grm. C und 0,0911 Grm. H_2O, entspr. 0,0101 Grm. H.

0,1214 Grm. ergaben, mit CuO verbrannt, 22,5 Ccm. N bei 19° und 755,5 Mm., entsprechend 0,0257 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_9O_4N_3$:		Gefunden:
C_7 = 84 =	42,21	42,08 %
H_9 = 9 =	4,52	4,70 „
N_3 = 42 =	21,10	21,17 „
O_4 = 64 =	32,17	32,05 „
M. = 199 =	100,00	100,00 %.

Isonitrosopyrazolonessigester wurde mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung behandelt. Es tritt Entfärbung ein. Nachdem vom Zinkstaub abfiltrirt worden war, trat sehr schnell an der Luft wieder Gelbfärbung der Lösung auf. Die entfärbte Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine rothe, mit Natronlauge eine violette, bald in roth umschlagende Färbung. Ein Reductionsproduct zu isoliren gelang nicht.

(4)Isonitrososilberpyrazolon(3)essigester,

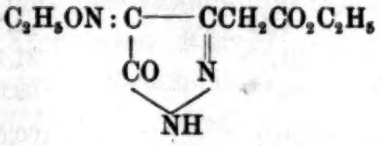


Um das Silbersalz des Isonitrosokörpers zu gewinnen, ist es nicht nothwendig, letzteren in fester Form abzuscheiden und dann die wiedergelöste Substanz mit Silbernitrat zu versetzen, sondern es empfiehlt sich, einer verdünnten Lösung von 3 Grm. Pyrazolonessigester 1,2 Grm. Natriumnitrit beizufügen und darauf in der Kälte mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäure anzusäuern, wobei die Lösung die gelbe Färbung des Isonitrosokörpers annimmt. Auf Zusatz einer nicht zu concentrirten Silbernitratlösung scheidet sich nunmehr sofort ein ziegelrother Körper ab, welcher nach dem Abfiltriren mit viel Eiswasser gewaschen, darauf in einem Kölbchen mit absolutem Alkohol durchgeschüttelt, filtrirt und getrocknet wird. Der in einer Ausbeute von etwa 80 % der Theorie erhaltene Körper ist ziemlich löslich in Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser und unlöslich in Benzol. Er verpufft äusserst lebhaft beim Erhitzen.

0,1298 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0458 Grm. Ag.

Berechnet für $C_7N_3O_4N_3Ag$:		Gefunden:
Ag = 108 =	35,29	35,28 %.

(4)Aethoximpyrazolon(3)essigester,



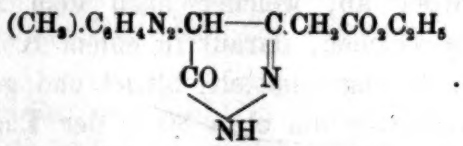
Das Silbersalz wurde eine Stunde lang mit überschüssigem Jodäthyl in ätherischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, hierauf von dem abgeschiedenen Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum eingeengt. Es entstand ein rothbrauner Syrup, der mit siedendem Toluol aufgenommen wurde. Die rothe Lösung wurde dann zwei Tage lang in der Kälte stehen gelassen, und die gebildeten röthlichen Krystalle aus einem Gemisch von absolutem Alkohol, Ligroïn und Toluol umkrystallisirt. (4)Aethoximpyrazolon(3)essigester bildet kleine, gelbe Täfelchen vom Schmelzp. 116°—117°, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Toluol, sehr schwer in Wasser und unlöslich in Ligroïn. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 36 % der Theorie.

0,2251 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3934 Grm. CO_2, entsprechend 0,1070 Grm. C und 0,1162 Grm. H_2O, entspr. 0,0129 Grm. H.

0,1702 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,7 Ccm. N bei 15° und 740,5 Mm., entsprechend 0,0316 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{13}O_4N_3$:			Gefunden:
C_9	= 108 =	47,57	47,53 %
H_{13}	= 13 =	5,72	5,73 „
N_3	= 42 =	18,50	18,56 „
O_4	= 64 =	28,21	28,18 „
M.	= 227 =	100,00	100,00 %.

Pyrazolon(3)essigester(4)azotoluol,



Giesst man zu einer concentrirten wässrigen, gut in Eis gekühlten Lösung von Pyrazolonessigester die berechnete Menge p-Diazotoluolsulfatlösung und macht mit Ammoniak alkalisch, so fällt ein gelber Körper aus, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Eiswasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Man erhält schöne, dunkelgelbe, asbestähnliche Nädelchen vom Schmelzp. 172°—173°. Aus 3 Grm. Ester und 3,8 Grm. Diazosalz gewinnt man 4,2 Grm. des Körpers, was einer Ausbeute von etwa 82 % der Theorie entspricht. Pyrazolonessigesterazotoluol ist mit gelber Farbe sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und in concentrirter Natronlauge, ferner in Chloroform, Toluol, Aceton und Benzol, mässig löslich in Aether und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. In verdünnt alkoholischer Lösung färbt der Körper Wolle schön goldig.

0,1102 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2356 Grm. CO_2, entsprechend 0,0642 Grm. C und 0,0560 Grm. H_2O, entspr. 0,0062 Grm. H.

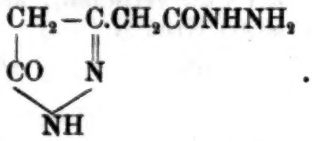
0,1907 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 33 Ccm. N bei 16° und 738 Mm., entsprechend 0,0373 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_3N_4$:		Gefunden:
C_{14} = 168 =	58,33	58,25 %
H_{16} = 16 =	5,55	5,63 „
N_4 = 56 =	19,44	19,58 „
O_3 = 48 =	16,68	16,54 „
M. = 288 =	100,00	100,00 %.

Der Farbstoff liefert beim Versetzen mit Silbernitrat in ätherisch alkoholischer Lösung ein hellrothes, in Alkohol und Aceton mässig lösliches Silbersalz. Dieses Silbersalz konnte noch nicht näher untersucht werden, es zersetzte sich zwischen 180° und 200°.

Als der reine, trockne Pyrazolonessigester mit frisch destillirtem Benzaldehyd, Benzoylchlorid, bezw. Benzylchlorid behandelt wurde, resultirten nur dunkle, syrupöse Schmieren. Auch bei Anwendung der Schotten-Baumann'schen Reaction zur Darstellung der Benzoylverbindung entstand nur ein sehr dickflüssiges, gelbes Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und sich nach kurzer Zeit stark bräunte.

Pyrazolon(3)essigsäurehydrazid,



100 Grm. Acetondicarbonsäureester werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit etwa 5 Grm. trocknem Aether

vermischt und auf etwa 0° abgekühlt. Sodann lässt man 52 Grm. Hydrazinhydrat nicht zu langsam zutropfen, wodurch das Reactionsgemisch bald in lebhaftes Sieden geräth. Zweckmässig versieht man daher den Erlenmeyer'schen Kolben mit (eingeschliffenem) Rückflusskühler. Nach 24 Stunden erstarrt der dickflüssige Inhalt zu einer gelblich-weissen Masse von butterartiger Consistenz. Dieselbe kann von der Mutterlauge getrennt werden, indem man sie vor dem Abfiltriren mit etwa 40 Grm. trocknem Toluol und 10 Grm. Benzol ausgiebig durchrührt. Das rohe Hydrazid wird nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator fein gepulvert und mit einem Gemisch von gleichen Theilen Toluol, Benzol und Chloroform nebst geringen Mengen Aceton energisch durchgeschüttelt und abfiltrirt. Es bildet nach dem Trocknen im Exsiccator ein gelbliches Pulver. Pyrazolon(3)essigsäurehydrazid kann aus Wasser nur unter nicht unbedeutenden Verlusten umkrystallisirt werden. Es ist nicht ganz luft- und lichtbeständig und verwandelt sich nach längerem Aufbewahren schliesslich in ein dunkelrothes Pulver, welches andere Löslichkeit zeigt und keine reinen Condensationsprodukte mehr mit Aldehyden liefert. Wird das Hydrazid mit Wasser gekocht, und die gelb bis gelbroth gefärbte Lösung destillirt, so ist im Destillat neben Hydrazinhydrat eine um so grössere Menge Ammoniak nachweisbar, je älter das Hydrazid ist. Das wie oben angegeben gereinigte Hydrazid zeigt unter dem Mikroskop mikrokrystalline Kügelchen, welche unter Zersetzung gegen 180° schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, noch weniger in Holzgeist, unlöslich in Aceton, Toluol, Benzol, Chloroform, Ligroïn und Tetrachlorkohlenstoff. Es reducirt Fehling'sche und ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen.

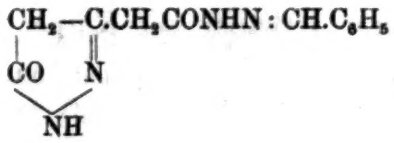
0,2371 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 0,3355 Grm. CO_2, entsprechend 0,0915 Grm. C und 0,1184 Grm. H_2O, entspr. 0,0131 Grm. H.

0,0843 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,8 Ccm. N bei 20° und 751,5 Mm., entsprechend 0,0303 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_8O_2N_4$:		Gefunden:
C_5 = 60	= 38,46	38,59 %
H_8 = 8	= 5,13	5,52 „
N_4 = 56	= 35,89	35,94 „
O_2 = 32	= 20,52	19,95 „
M. = 156	= 100,00	100,00 %.

Versuche, durch Versetzen einer Lösung von Pyrazolonessigsäurehydrazid mit alkoholischer Jodlösung oder durch Erhitzen des Hydrazids über seinen Schmelpunkt ein sym. sec. Dihydrazin zu bekommen, scheiterten. In allen Fällen entstanden nur braune Schmieren, aus denen die Verbindung nicht isolirt werden konnte.

Benzalpyrazolon(3)essigsäurehydrazid,



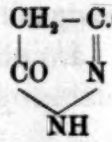
Eine verdünnte, mit Essigsäure schwach angesäuerte, wässrige Lösung des Hydrazids wurde mit Benzaldehyd energisch längere Zeit geschüttelt. Bald schied sich ein weisses Pulver aus, welches abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Das Produkt wurde hierauf nochmals mit Aether und Chloroform durchgeschüttelt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 85 % der Theorie. Unter dem Mikroskop erweist sich die Benzalverbindung als ein mikrokrystallinisches Pulver, welches über 190° unter Zersetzung schmolz. Beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol oder aus auf 70° erwärmtem Nitrobenzol schien der Körper Zersetzung zu erleiden.

0,1762 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3806 Grm. CO_2, entsprechend 0,1038 Grm. C und 0,0839 Grm. H_2O, entspr. 0,0093 Grm. H.

0,1640 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 32,9 Ccm. N bei 18° und 746 Mm., entsprechend 0,0378 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_4$:		Gefunden:
C_{12}	= 144 = 59,02	58,91 %
H_{12}	= 12 = 4,92	5,27 „
N_4	= 56 = 22,95	22,73 „
O_2	= 32 = 13,11	13,09 „
M.	= 244 = 100,00	100,00 %.

o-Oxybenzalpyrazolon(3)essigsäurehydrazid,



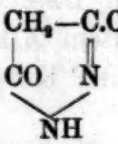
Man erhält bei Verwendung frisch destillirten Salicylaldehyds ein weisses, mikrokrystallines Rohprodukt, welches nach dem Trocknen im Vacuum über 200° unter Zersetzung schmilzt. Beim Umkrystallisiren verharzte der Körper leicht.

0,0772 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 0,1562 Grm. CO_2, entsprechend 0,0426 Grm. C und 0,0324 Grm. H_2O, entspr. 0,0036 Grm. H.

0,1023 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,5 Ccm. N bei 21° und 750 Mm., entsprechend 0,0218 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3N_4$:			Gefunden:
C_{12}	= 144 =	55,38	55,18 %
H_{12}	= 12 =	4,61	4,66 „
N_4	= 56 =	21,53	21,31 „
O_3	= 48 =	18,48	15,85 „
M.	= 260 =	100,00	100,00 %.

m-Nitrobenzalpyrazolon(3)essigsäurehydrazid,

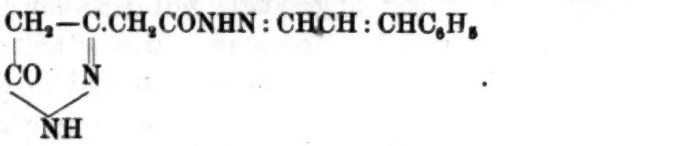


Bei der Gewinnung der Nitrobenzalverbindung empfiehlt es sich, einer alkoholischen Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Nitrobenzaldehyd eine verdünnte, mit 20 % absolutem Alkohol versetzten Lösung von frisch dargestelltem Hydrazid zuzusetzen und sehr lange Zeit zu schütteln. Die Ausbeute war etwas schlechter. Schmilzt über 145° unter Zersetzung.

0,1494 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,8 Ccm. N bei 15,5° und 767 Mm., entsprechend 0,0351 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4N_5$:		Gefunden:
N_5	= 70 = 24,22	23,49 %.

Cinnamylidenpyrazolon(3)essigsäurehydrazid,

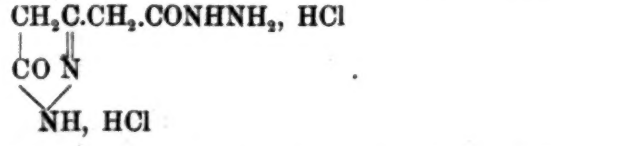


Hellgelbes, mikrokrystallines Pulver, welches ebenfalls über 145° unter Zersetzung schmilzt.

0,1031 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,6 Ccm. N bei 15° und 766 Mm., entsprechend 0,02078 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_4$:	Gefunden:
$N_4 = 56 = 20{,}74$	20,16 %.

Salzsaures Pyrazolon(3)essigsäurehydrazid,

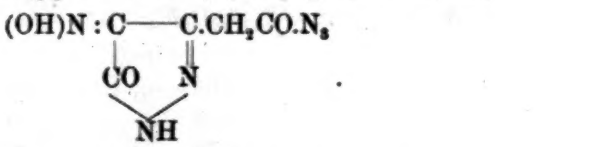


In eine möglichst concentrirte wässrige Hydrazidlösung wurde noch eine ziemlich grosse Menge Hydrazid eingetragen, etwa das halbe Gewicht des schon vorher gelösten. Unter starker Kühlung lässt man darauf einen schnellen, trocknen Strom von Salzsäuregas eintreten. In wenigen Minuten tritt klare Lösung ein, nach weiteren 10 Minuten etwa erstarrt die Masse zu einem weissen Brei, welcher schnell abgesaugt, mit trocknem Aether ausgewaschen und im Vacuumexsiccator über Kalistangen und concentrirter Schwefelsäure getrocknet wird. Beständiges, farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 104°—105°.

0,2875 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,3621 Grm. AgCl, entsprechend 0,0895 Grm. Cl.

Berechnet für $C_5H_{10}O_2N_4Cl_2$:	Gefunden:
$Cl_2 = 71 = 31{,}00$	31,13 %.

(4)Isonitrosopyrazolon(3)essigsäureazid,



Man setzt 2 Mol. Natriumnitrit in wässriger Lösung zu einer nicht zu concentrirten Lösung von salzsaurem Salz im Kälte-

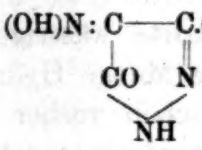
gemisch tropfenweise, unter Umschütteln. Das abgeschiedene Azid wird schleunigst abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und im Vacuum rasch getrocknet. Man erhält so gelbe Krystalle, welche bei 97°—98° schmelzen und in Benzol ziemlich schwer löslich sind. Ueber seinen Schmelpunkt erhitzt, verpufft es unter grosser Rauchentwicklung. Mit verdünnten Alkalien giebt das Azid eine vergängliche, tiefrothe Färbung. Dabei tritt völlige Verseifung ein. Es kann weder durch Stoss, noch durch Reibung zur Explosion gebracht werden.

I. 0,0877 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,6 Ccm. N bei 20° und 743 Mm., entsprechend 0,03756 Grm. N.

II. 0,0748 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,4 Ccm. N bei 21° und 752 Mm., entsprechend 0,03198 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_4O_2N_6$:	Gefunden:	
	I.	II.
$N_6 = 84 = 42,85$	42,83	42,75 %.

(4)Isonitrosopyrazolon(3)acetanilid,



Reines Azid wird in sorgfältig getrocknetem Benzol kalt gelöst, frisch destillirtes Anilin in geringem Ueberschuss zugefügt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich ein braunes Pulver ab, welches mit Benzol gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Ausbeute 70 % der Theorie. Das Anilid schmilzt über 165° unter Zersetzung.

I. 0,0724 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1419 Grm. CO_2, entsprechend 0,0387 Grm. C und 0,0279 Grm. H_2O, entsprechend 0,0031 Grm. H.

0,0779 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,2 Ccm. N bei 22° und 756 Mm., entsprechend 0,01712 Grm. N.

II. 0,0262 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 5,1 Ccm. N bei 20° und 752 Mm., entsprechend 0,00577 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{11}	= 132 = 53,65	53,45	—
H_{10}	= 10 = 4,06	4,28	—
N_4	= 56 = 22,76	21,98	22,02 %
O_3	= 48 = 19,53	20,29	—
M.	= 246 = 100,00	100,00 %.	

Wenn die Isonitrosogruppe fehlte, so würde sich

berechnen für $C_{11}H_{11}O_2N_3$:

C_{11}	= 132 =	60,83 %
H_{11}	= 11 =	5,07 „
N_3	= 42 =	19,35 „
O_2	= 32 =	14,75 „
M.	= 217 =	100,00 %.

Durch Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf das Azid entweicht Stickstoff. Beim Eindampfen erhält man nur dunkle Schmieren, welche mit Mineralsäuren Kohlensäure entwickeln. Als einheitliches Produkt liess sich aber schliesslich nur noch Salmiak isoliren, welcher als Chloroplatinat identificirt wurde.

0,2782 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1220 Grm. Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$:	Gefunden:
Pt = 195 = 43,92	43,85 %.

In der vom Salmiak abfiltrirten Mutterlauge konnte noch Hydrazinsalz nachgewiesen werden.

Bonn und Heidelberg. Abgeschlossen März 1899.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

84. Ueber Allylmethylisopropylcarbinol;

von

Georg Wagner junior.

Von den drei isomeren tertiären ungesättigten Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ mit einem Radicale Allyl von der Zusammensetzung $C_8H_{15}OH$ sind gegenwärtig von A. Schirokow und A. Saytzeff[1]) das Allyldiäthylcarbinol und von A. Semljanitzin[2]) das Allylmethylpropylcarbinol dargestellt worden. Zur Vervollständigung der Reihe der erwähnten Alkohole be-

[1]) Ann. Chem. 196, 113. [2]) Dies. Journ. [2] 23, 263.

schäftigte ich mich, unter Anleitung von Herrn Prof. A. M. Saytzeff, mit der Untersuchung des bisher unbekannten Allylmethylisopropylcarbinols.

Das zu dieser Synthese erforderliche Isopropylketon war von C. A. F. Kahlbaum (Berlin) erhalten worden; dasselbe siedete völlig in dem Intervall von 93°—95°. In Reaction traten 100 Grm. Keton und 293 Grm. Jodallyl (auf 1 Mol. des Ketons 1,5 Mol. Jodallyl). Das Gemisch dieser Substanzen wurde tropfenweise und unter Abkühlung zu gekörntem, gut geglühtem Zink gegossen. Am folgenden Tage wurden die Reactionsprodukte, nach der Zerlegung durch Wasser, der Destillation unterworfen. Das ins Destillat übergegangene Oel wurde vom Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und fractionirt. Hierbei wurden folgende Fractionen erhalten: bis 95° 7 Grm., 95°—115° 22 Grm., 115°—151° 8 Grm., 151°—157° 20 Grm., 157°—175° 8 Grm.; im Rückstande verblieben ungefähr 5 Grm. Die Fraction vom Siedep. 151°—157° wurde über wasserfreiem Barythydrat getrocknet und aufs Neue der Fractionirung unterworfen; hierbei resultirten ungefähr 15 Grm. einer Fraction vom Siedep. 153° bis 155°. Das Thermometer befand sich bei dieser Operation bis 40° im Dampf, die Aussentemperatur betrug 45° und der Atmosphärendruck bei 0° 764,9 Mm. Die folgenden Analysen bewiesen, dass die letztere Fraction die Zusammensetzung des gesuchten Alkohols hatte.

1. 0,1740 Grm. der Subst. gaben 0,4775 Grm. CO_2 u. 0,1965 Grm. H_2O.
2. 0,1670 Grm. der Subst. gaben 0,4590 Grm. CO_2 u. 0,1855 Grm. H_2O.
3. 0,2525 Grm. der Subst. gaben 0,6920 Grm. CO_2 u. 0,2785 Grm. H_2O.

Berechnet für $CH_3-C(C_3H_5)(C_3H_7).OH$:

		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	75,00	74,84	74,95	74,74 %
H	12,50	12,55	12,34	12,25 „ .

Das Allylmethylisopropylcarbinol stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem terpentinartigem Geruch dar. Es ist unlöslich in Wasser.

Angenommen, dass der Alkohol bei 154° siedet, beträgt der corrigirte Siedepunkt unter den angeführten Bedingungen 155,6°.

Die Ermittelung des spec. Gew. wurde im Pyknometer von Sprengel vorgenommen, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

Gewicht des Wassers bei 0°	4,7100 Grm.
Gewicht des Wassers bei 20°	4,7040 „
Gewicht des Alkohols bei 20°	4,0063 „
Sp. Gew. des Alkohols bei 20° im Vergleich zu Wasser bei 0°	0,85059 „
Sp. Gew. des Alkohols bei 20° im Vergleich zu Wasser bei 20°	0,85168 „

Die Oxydation des Alkohols in das ihm zugehörige Glycerin. Zur Gewinnung des Glycerins wurden 5 Grm. Alkohol und etwa 4 Grm. Kaliumpermanganat in 1 procent. wässriger Lösung genommen (auf 1 Mol. des Alkohols 1 Atom Sauerstoff). Nach der allmähligen Hinzugabe des Oxydationsmittels zum Alkohol unter Abkühlung, Abfiltriren der Oxyde des Mangans und Waschen der letzteren mit heissem Wasser, wurden die vereinigten wässrigen Filtrate mit Schwefelsäure neutralisirt und fast bis zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde alsdann mit Alkohol extrahirt, letzterer der Lösung durch Destillation entzogen und endlich aus diesem Rückstande das Glycerin durch Aether ausgezogen. Das auf diese Weise gereinigte Glycerin gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,2900 Grm. des Glycerins gaben 0,6300 Grm. CO_2 u. 0,2895 Grm. H_2O.
2. 0,2945 Grm. des Glycerins gaben 0,6395 Grm. CO_2 u. 0,2955 Grm. H_2O.

	Berechnet für $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C.OH-CH_2-CH.OH-CH_2.OH$:	Gefunden: 1.	2.
C	59,26	59,24	59,22 %
H	11,11	11,09	11,15 „.

Die Dihydroxylverbindung des Allylmethylisopropylcarbinols stellt eine dicke syrupförmige, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche Flüssigkeit dar.

Der Essigsäureester dieses Glycerins wurde durch etwa eintägiges Erhitzen derselben in einem Einschlussrohre mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhalten. Der Ester stellte, nach dem Entfernen der Essigsäure und des überschüssig angewandten Essigsäureanhydrids anfangs durch Abdampfen auf dem Wasserbade und zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk, ebenfalls eine dicke Flüssigkeit dar, welche

leichter löslich in Akohol und Aether, aber schwerer löslich in Wasser, als das ihm entsprechende Glycerin war.

Analyse des Essigsäureesters:

1. 0,1690 Grm. des Esters gaben 0,3605 Grm. CO_2 u. 0,1300 Grm. H_2O.
2. 0,1230 Grm. des Esters gaben 0,2620 Grm. CO_2 u. 0,0940 Grm. H_2O.

Ber. für $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C.O(C_2H_3O)—CH_2—CHO.(C_2H_3O)—CH_2.O.(C_2H_3O)$:

C	58,34 %
H	8,33 „.

	Gefunden: 1.	2.
C	58,17	58,09 %
H	8,55	8,50 „.

0,3165 Grm. der Substanz erforderten zur Verseifung 0,176394 Grm. Kalihydrat, welche 0,135445 Grm. Acetylradicalen entsprechen.

	Ber. für $C_3H_{15}(O.C_2H_3O)_3$:	$C_3H_{15}.OH(O.C_2H_3O)_2$:	Gef.:
C_2H_3O	44,79	34,95	42,79 %.

Aus den erhaltenen Analysenresultaten des Essigsäureesters ist ersichtlich, dass im gegebenen Falle ein Triacetylester, dem kleine Mengen der Diacetylverbindung des Glycerins beigemengt waren, erhalten worden war.

In gleicher Weise wurde eine Oxydation des Allylmethylisopropylcarbinols mit einer grösseren Menge Kaliumpermanganat zur Gewinnung der Methylisopropyläthylenmilchsäure ausgeführt, doch konnte dieser Versuch, da mir nur eine beschränkte Quantität dieses Alkohols zu Gebote stand, nicht zum Abschluss gebracht werden.

Wird der Siedepunkt des Allylmethylisopropylcarbinols denjenigen physikalischen Constanten gegenübergestellt, welche für das Allylmethylpropyl- und Allyldiäthylcarbinol ermittelt worden sind, so resultirt folgender Unterschied in den Siedetemperaturen:

	Corrigirter Siedepunkt:
Allylmethylisopropylcarbinol	155,5°
Allylmethylpropylcarbinol	160,2°
Allyldiäthylcarbinol	157,2°.

Ueber Hyoscin und Atroscin;

von

O. Hesse.

In Ann. Chem. 309, 75 ff. veröffentlichte ich eine Untersuchung über Solanaceenalkaloïde, insbesondere über Hyoscin und Atroscin, die, wie ich aus der Erwiderung entnehme, welche mir Gadamer[1]) zu Theil werden liess, nicht den Beifall dieses Chemikers fand. In dieser Erwiderung heisst es unter Anderem: „dieser Aufsatz, sowie die früheren den gleichen Gegenstand betreffenden Publicationen dieses Autors ist geeignet, irrthümliche Ansichten über die auf dem Gebiete der Solanaceenalkaloïde obwaltenden Verhältnisse zu zeitigen."

Was Gadamer unter den „obwaltenden Verhältnissen" versteht, ist mir wie so manches Andere in seinem Elaborat nicht ganz klar; indess glaube ich, dass darunter in erster Linie E. Schmidt zu verstehen sein wird. Bekanntlich hat E. Schmidt durch die Aenderung des Namens vom officinellen Hyoscin in Scopolamin in weiten Kreisen grosse Verwirrung hervorgerufen. Ich bat ihn 1892, doch diesen neuen Namen für das alte Alkaloïd zurückzunehmen, erhielt aber zur Antwort, dass er schon dafür sorgen werde, dass dieser Name zur Geltung komme. Seitdem hat sich E. Schmidt alle nur erdenkliche Mühe gegeben, für diese sprachliche Neuheit Propaganda zu machen; jedoch ist ihm, offenbar in einem schwachen Moment, das Geständniss entschlüpft, dass das aktive Scopolamin nichts Neues ist, sondern das bisher mit dem Namen Hyoscin bezeichnete Alkaloïd.[2]) Trotz dieses Geständnisses legt E. Schmidt dem Hyoscin die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ unter und verweist auf die Möglichkeit, dass vielleicht ein Alkaloïd von dieser Formel in Zukunft entdeckt werden könne, während doch der Name Hyoscin von

[1]) Ann. Chem. 310, 352.

[2]) Arch. Pharm. 232, 371.

Ladenburg einem Alkaloïd gegeben wurde, das schon entdeckt war, keineswegs erst entdeckt werden sollte, und welches nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ vom Tage seiner Entdeckung an zusammengesetzt war und auch in ewigen Zeiten so zusammengesetzt bleiben wird.

Welche Früchte diese Namensänderung hervorgebracht hat, kann man leicht erkennen, wenn man die bezügliche Litteratur durchgeht. Dabei ist gar nicht nöthig, dass man der Zeit nach weit zurückgreift; man darf nur in der vor Kurzem von Thoms und Wentzel[1]) veröffentlichten Mittheilung über die Alkaloïde der Mandragorawurzel nachlesen. So befindet sich in derselben beispielsweise die seltsame Angabe, dass diese Wurzel kein Hyoscin enthalte, sondern Scopolamin. Nun ist aber das aktive oder sogenannte normale Scopolamin doch nichts anderes als Hyoscin.

Unter diesen Umständen sehe ich mich genöthigt, auf die Geschichte und das Wesen des Hyoscins und seines Isomeren, des Atroscins, im Folgenden näher einzugehen, als ich anfänglich beabsichtigte.

Hyoscin.

Das Hyoscin wurde 1881 von Ladenburg[2]) in dem amorphen Hyoscyamin entdeckt, welches bei der Bereitung des Hyoscyamins aus *Hyoscyamus niger* früher gewonnen wurde. Um das Hyoscyamin aus dem Alkaloïdgemenge möglichst abzuscheiden, wurde damals die alkoholische Lösung desselben einfach mit einer gewissen Menge Wasser vermischt; dabei schied sich der Hauptantheil des Hyoscyamins ab, während das Hyoscin, weil in verdünntem Weingeist sehr leicht löslich, mit dem Rest des Hyoscyamins in Lösung blieb. Das nun aus dieser Lösung erhaltene Alkaloïdgemenge wurde im Gegensatz zu dem abgeschiedenen krystallisationsfähigen Alkaloïd amorphes Hyoscyamin genannt. Ladenburg gelang es, aus diesem Gemenge durch Fractionirung mit Goldchlorid das Hyoscin in Form des schön krystallisirenden Goldsalzes abzuscheiden und später auch das Hydrojodid und namentlich das schön krystallisirende Hydrobromid des Hyoscins darzustellen. E. Merck

[1]) Ber. 34, 1023. [2]) Ann. Chem. 206, 299.

nahm dann die Darstellung dieses Alkaloïds und seiner Salze in die Hand und hat seitdem, wie Ladenburg[1]) 1892 berichtet, dasselbe kiloweise dargestellt.

Das von Merck dargestellte Hyoscinhydrobromid, das ich früher wiederholt beobachten konnte, war von tadelloser Beschaffenheit und vollkommen rein; eine Untersuchung ergab die Formel dieses Hydrobromids zu $C_{17}H_{21}NO_4$, $HBr + 3H_2O$, wozu auch die von Ladenburg für dieses Salz erhaltenen Resultate stimmen. Zwar behauptet E. Schmidt[2]), das Hyoscinhydrobromid Ladenburg-Merck bestehe nur im Wesentlichen aus diesem Salz, und sucht die Behauptung durch die Untersuchung einer grösseren Menge Hyoscinhydrobromid zu unterstützen; allein gerade die vollkommene Uebereinstimmung meiner Untersuchung mit der von E. Schmidt über das reine „Scopolaminhydrobromid" beweist zur Genüge, dass das Hyoscinhydrobromid thatsächlich in reiner Form im Handel erhältlich war. Auch E. Schmidt gesteht dies bezüglich des Hyoscinhydrojodids zu; gleichwohl behauptet er nun, dasselbe sei nicht dieses Salz, sondern „Scopolaminhydrojodid" gewesen.

---

[1]) Ber. 25, 2388.

[2]) Arch. Pharm. 232, 380. Schmidt krystallisirte 100 Grm. Hyoscinhydrobromid von Merck mehrmals aus Wasser um und erhielt schliesslich etwa 3 Grm. eines bräunlichgelben Liquidums, welches sich im Gegensatz zu dem reinen Hydrobromid in Alkohol leicht löste, gleichwohl aber mit Goldchlorid eine erhebliche Menge Hyoscingoldsalz gab. Aus der betreffenden Mutterlauge erhielt er durch Goldchlorid etwas Hyoscyamingoldsalz, Atropingoldsalz und das Goldsalz einer anderen Base, das wohl Pseudohyoscyamin war, wenn auch deren Goldsalz offenbar nicht rein vorlag. Die ganze Menge dieser Goldsalze dürfte zusammen wenig über 0,3 Grm. betragen haben, was auf einen Gehalt an etwa 0,2 % fremden Hydrobromiden hindeuten würde. Nun aber wird das in den Verkehr kommende Hyoscinhydrobromid unter Bedingungen erhalten, welche ein Zusammenkrystallisiren der genannten Hydrobromide ausschliessen; es kann sich höchstens um Einschlüsse von sehr kleinen Mengen Mutterlauge handeln, die aber bei einem erneuten Umkrystallisiren unschwer beseitigt werden können. Genau dasselbe kann natürlich bei diesem Salz stattfinden, wenn es die Bezeichnung „Scopolamin hydrobromicum" trägt, und so habe ich beispielsweise in einer Probe von „Scopolamin hydrobromic. E. Schmidt" ebenfalls eine kleine Menge Pseudohyoscyamin nachweisen können, während andere Proben von Scopolaminhydrobromid, von anderer Herkunft, frei von Pseudohyoscyamin u. s. w. waren.

Schmidt übersieht eben, dass für das fragliche Alkaloïd von Ladenburg eine falsche Formel aufgestellt wurde und dass die Richtigstellung derselben $C_{17}H_{21}NH_4$, HJ ergiebt.

Schmidt greift in seinen „Beweisführungen" für die Richtigkeit seiner Ansicht, dass das Scopolamin etwas anderes sei, als das Hyoscinhydrobromid, auf die physiologischen Wirkungen zurück, die dieses Salz habe. Nun fand aber Kobert, dass das aktive Scopolaminhydrobromid, das von Schmidt ihm geliefert wurde, dieselbe physiologische Wirkung zeige, wie das Hyoscinhydrobromid, was ja begreiflich ist, da sich beide Salze nur durch den Namen unterscheiden. Raehlmann fand dagegen später bei dem Scopolaminhydrobromid bessere Resultate als wie bei dem Hyoscinhydrobromid, was ebenfalls erklärlich ist, weil das käufliche Scopolaminhydrobromid, wie ich früher gezeigt habe und wie man sich an jeder Handelsprobe selbst überzeugen kann, sofern dieselbe von Scopoliawurzeln abstammt, nicht im Wesentlichen aus Hyoscin besteht, sondern in mehr oder weniger grosser Menge aus Atroscin. Wie ich oben schon anführte, so können durch Einschluss von Mutterlauge kleine Mengen von andern Alkaloïden (Hyoscyamin, Atropin, Pseudohyoscyamin) in dem Scopolaminhydrobromid enthalten sein; die Consequenz würde verlangen, dass der Name Scopolaminhydrobromid für dieses Salz nicht statthaft ist.

Das Hyoscin wurde dann 1887 von Henschke[1]) in den Wurzeln von *Scopolia japonica* und 1889 von Siebert[2]) in denen von *Scopolia atropoides* gefunden; es sind nun die letzteren Wurzeln das Material, aus welchen gegenwärtig wohl die Hauptmenge dieses Alkaloïds dargestellt wird. Diese Wurzeln enthalten etwa 0,3 % Hyoscyamin und 0,03 % Hyoscin, das als Nebenprodukt bei der Darstellung von Hyoscyamin resp. Atropin erhalten wird. Ferner hat Schütte[3]) das Hyoscin noch in den Samen von *Datura Stramonium* nachgewiesen, E. Schmidt[4]) in den Blättern von *Duboisia myoporoides*, später Browne[5]) in den Blüthen von *Datura alba*

[1]) Arch. Pharm. 226, 185. [2]) Das. 228, 169.
[3]) Arch. Pharm. 229, 518. [4]) Das. 230, 709.
[5]) Pharm. J. Transact. (4) 3, 197.

und endlich Wentzel[1]) in der Mandragorawurzel. Ich selbst habe dieses Alkaloïd aus *Hyoscyamus niger* dargestellt, ferner aus den Wurzeln von *Scopolia atropoides*, den Blüthen, Stengeln und Blättern von *Datura alba* und endlich aus der Mandragorawurzel.

Uebrigens dürfte gegenwärtig das ältere Verfahren zur Darstellung des Hyoscins, wobei von dem amorphen Hyoscyamin ausgegangen wurde, ziemlich verlassen sein. Wenn nämlich die Auflösung dieser Alkaloïde, wie sie z. B. aus Scopoliawurzeln erhalten werden, in verdünnter Schwefelsäure mit Natrium- oder Kaliumbicarbonat schwach alkalisirt und mit Chloroform extrahirt wird, so geht die Gesammtmenge des Hyoscins neben anderen zum Theil färbenden basischen Substanzen an Chloroform über, während das Hyoscyamin in der wässrigen Lösung gelöst bleibt. Nur kleine Mengen von Hyoscyamin folgen dem Hyoscin, die aber beseitigt werden können, wenn man diese Procedur wiederholt. Die Hyoscinlösung wird dann durch Destillation vom Chloroform befreit, der syrupöse alkalisch reagirende Rückstand mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und das sich bald abscheidende Hyoscinhydrobromid durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt. Wenn von vornherein, wie z. B. bei den Blüthen von *Datura alba*, das Rohalkaloïd vorzugsweise aus Hyoscin besteht, so bedarf es einer Beseitigung des Hyoscyamins und anderer Basen in der angegebenen Weise nicht, indem schon die Sättigung dieses Rohalkaloïds mit Bromwasserstoffsäure und ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren des Hydrobromids aus Wasser oder Alkohol zum Ziele führt.

Zusammensetzung, Spaltung und Eigenschaften des Hyoscins.

Das Hyoscin ist stets nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt und werden dazu stimmende Resultate bei der Analyse ohne Schwierigkeit erhalten. Ein Hyoscin von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ oder der Ladenburg'schen Formel giebt es in der Natur nicht; werden ja bei der Analyse dazu stimmende Resultate erhalten, so kann man sicher sein,

[1]) Inaug.-Diss., Berlin 1900.

dass entweder die Analysen mangelhaft sind, wie in der Wentzel'schen Untersuchung, oder dass unreines Material vorliegt.

Die Spaltung des Hyoscins kann durch Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) sowohl, wie durch Basen (Kalilauge, Natronlauge, Barytwasser) stattfinden. Dieselbe verläuft bei Anwendung von Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hyoscin}}{C_{17}H_{21}NO_4} = \underset{\text{Oscin}}{C_8H_{13}NO_2} + \underset{\text{Atropasäure.}}{C_9H_8O_2}$$

Daneben entsteht auch etwas Tropid.

Bei Anwendung von überschüssigem Barythydrat, etwa in dem Verhältniss, wie Ladenburg angegeben hat, entsteht beim 10stündigen Erwärmen auf 60° neben Oscin Tropasäure:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_{10}O_3,$$

beim Kochen dagegen neben Oscin Atropasäure, indem die Tropasäure in Atropasäure übergeht. In ähnlicher Weise verläuft die Hydrolyse des Hyoscins bei Anwendung von Kalilauge, nur verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur schon ein mässiger Ueberschuss von Kalihydrat die Tropasäure in Atropasäure.

Das Hyoscin löst sich bei 15° in 9,5 Theilen Wasser, leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Chloroform, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, und wird aus allen diesen Lösungen beim Verdunsten des Lösungsmittels als farbloser syrupöser Rückstand erhalten, der in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen ist, aber in flachen Gefässen ausgetrocknet, einen farblosen, bei etwa 50° schmelzenden Firniss liefert. Die wässrige oder alkoholische Lösung reagirt stark basisch und wird von starken Säuren vollständig neutralisirt, indem sich die betreffenden Salze bilden.

Aus der wässrigen Lösung dieser Salze lässt sich das Alkaloïd durch Aether oder Chloroform nicht entziehen. Kali- oder Natronlauge, Kalium- oder Natriummonocarbonat, Ammoniak oder Barytwasser erzeugen in dieser Lösung milchige Trübung durch Abscheidung des Alkaloïds, das sich schliesslich als Oel abscheidet, namentlich auf Zusatz von

überschüssiger Kali- oder Natronlauge, in welchen es nahezu unlöslich ist. Aether oder Chloroform, damit sogleich geschüttelt, nehmen daraus das Alkaloïd unverändert auf, während wenn die Berührung des Alkaloïds mit Kali- oder Natronlauge länger andauert, dasselbe sich zum Theil verändern oder selbst zersetzen kann, was bei Anwendung von Ammoniak oder Alkalimonocarbonaten nicht zu befürchten ist. Natrium- oder Kaliumbicarbonat erzeugen in der wässrigen concentrirten Lösung zwar ebenfalls Fällung des Alkaloïds, nicht aber in der mässig verdünnten Lösung; es lässt sich daraus dasselbe durch Aether oder Chloroform leicht und vollständig extrahiren. In der angesäuerten Lösung entsteht dagegen durch diese Bicarbonate keine Fällung; gleichwohl lässt sich das Hyoscin vollständig durch Chloroform extrahiren.

Salze des Hyoscins.

Dieselben werden am besten durch Neutralisation der Base mit der betreffenden Säure dargestellt.

Salzsaures Hyoscin. In der oben angedeuteten Weise erhalten, scheidet es sich aus der concentrirten wässrigen Lösung in derben glasglänzenden, wasserhaltigen Krystallen, aus kochendem Aceton beim Erkalten als wasserfreies weisses Krystallpulver ab, welches bei 197° schmilzt.

Aus Aceton: 0,271 Grm. gaben bei 100° keinen Verlust und lieferten 0,1155 Grm. AgCl.

Aus Wasser: 0,261 Grm. verloren im Exsiccator 0,006 Grm., bei 80°, wo es geschmolzen war, nach längerer Zeit bis zum constanten Gewicht erhitzt, noch 0,018 Grm., zusammen 0,024 Grm. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{17}H_{21}NO_4$, HCl:	
Cl	10,43	10,56 %
	$C_{17}H_{21}NO_4$, HCl + $2H_2O$:	
$2H_2O$	9,60	9,16 „.

E. Schmidt fand für sein aus Wasser krystallisirtes salzsaures „Scopolamin“ die gleiche Zusammensetzung.

Das Goldsalz, das ich hier anfügen möchte, erhält man durch Vermischen des vorgenannten Salzes in heisser wässriger Lösung mit Goldchlorid beim Erkalten in kammförmigen gelben

Krystallen, welche nach $C_{17}H_{21}NO_4$, $AuCl_4H$ zusammengesetzt sind und bei 198° unter Schäumen schmelzen. Ich bemerke, dass diesen Schmelzpunkt sämmtliche Fachgenossen fanden, welche dieses Salz in dieser Beziehung prüften, mit Ausnahme von E. Schmidt und Genossen, welche diesen Schmelzpunkt offenbar in Folge der von ihnen angewandten Bestimmungsart durchgehends erheblich höher angeben. So fand E. Schmidt anfänglich 211°—213°, später 208°—210°, während dasselbe Präparat, das mir Schmidt zur Vergleichung überliess, ebenfalls bei 198° unter Schäumen schmolz, wie jedes Hyoscingoldsalz, das ich bisher darstellte. Thoms und Wentzel erhielten bei der Untersuchung der Mandragorawurzel ebenfalls Hyoscingoldsalz (s. S. 230, sowie Ber. 31, 2037), von dem sie sagen, dass dasselbe zunächst den Schmelzpunkt des Hyoscingoldchlorids Ladenburg's = 198°, beim Umkrystallisiren den des Atroscingoldchlorids Hesse's = 200° bis 202°, bei weiterem Umkrystallisiren den Schmelzp. 205° zeigte, welcher dem von E. Schmidt für das Scopolamingoldchlorid ermittelten nahe komme.[1]) Indess schmilzt das „Scopolamingoldchlorid" bei exacter Bestimmung, wie ich eben angeführt habe, ebenfalls bei 198°, und so würde sich die Schmelzpunktserhöhung, welche Thoms und Wentzel bei ihrem Präparat beobachteten, nur dadurch erklären, dass entweder Atroscingoldchlorid in demselben zugegen war und bei der fortgesetzten Krystallisation schliesslich für sich erhalten wurde, oder dass sich das fragliche Alkaloïd dabei allmählich in Atroscin verwandelte.

Bei einem fünfmaligen Umkrystallisiren dieses Goldsalzes aus Wasser wurden Krystallisationen erhalten, welche durchaus bei 198° unter Schäumen schmolzen.

Das Hydrobromid des Hyoscins wird in sechs Formen erhalten, nämlich:

1. wasserfrei, als weisses krystallinisches Pulver, wenn es aus heissem absoluten Alkohol oder heissem Aceton krystallisirt. Zweckmässig wird das dazu verwendete Salz, wenn es

[1]) Auch Ladenburg wurde durch diese Beobachtung E. Schmidt's irre geführt (Ber. 25, 2389).

Krystallwasser enthält, vorher durch Trocknen im Exsiccator möglichst davon befreit;

2. $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltend = $(C_{17}H_{21}NO_4, HBr)_2 + H_2O$, in hübschen Rhomboëdern aus 97 volumprocent. Alkohol;

3. 1 Mol. H_2O enthaltend = $C_{17}H_{21}NO_4, HBr + H_2O$, in Rhomboëdern aus 93 procent. Alkohol;

4. 2 Mol. H_2O enthaltend = $C_{17}H_{21}NO_4, HBr + 2H_2O$, in Prismen, aus 60—80 procent. Alkohol. Dasselbe hat mit 2. und 3. die Eigenthümlichkeit, dass es sein Krystallwasser im Exsiccator, sowie bei 55° nicht oder kaum verliert. Gegen 90° schmilzt es, was bei 2. und 3. nicht der Fall ist. Dieses Salz wird übrigens, wenn es ganz atroscinfrei ist, auch aus stark concentrirter wässriger Lösung erhalten;

5. 3 Mol. H_2O enthaltend = $C_{17}H_{21}NO_4, HBr + 3H_2O$, in langen Krystallnadeln, wenn seine wässrige Lösung in der Wärme etwas zu stark concentrirt wurde. Dasselbe verliert sein Krystallwasser im Exsiccator zwar langsam, jedoch vollständig;

6. desgleichen wie bei 5. in grossen rhombischen Krystallen aus mässig concentrirter wässriger Lösung, in welcher Form es in den Handel gelangt. Das Salz verliert im Exsiccator rasch sein Krystallwasser; jedoch ist Erforderniss, dass die grösseren Krystalle vorher zerkleinert werden. Die fraglichen Krystalle zerfallen nicht im Exsiccator, wie Wentzel angiebt, sondern behalten ihre Form bei. Dieselben werden beim Verwittern nur weiss, opak, locker und lassen sich dann schon durch leichten Druck zerkleinern.

Hyoscinhydrojodid krystallisirt aus Wasser in derben weissen Prismen, die sich jedoch bisweilen beim Trocknen gelb färben. Bei gestörter Krystallisation wird es auch als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten, das seine Farbe später nicht ändert. Das Hydrojodid löst sich bedeutend schwerer in kaltem Wasser als das Hydrobromid. In heissem Wasser löst es sich leicht, ebenso in heissem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in derben Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 197°, keineswegs bei 140°, wie an anderem Orte[1])

[1]) Ann. Chem. **276**, 85.

irrthümlich angegeben wurde. Es enthält Krystallwasser, das bei 100° leicht entweicht, wobei die Krystalle opak werden.

0,341 Grm. gaben bei 100° 0,0085 Grm. H_2O.
0,225 Grm. gaben bei 100° 0,0045 Grm. H_2O, ferner 0,1185 Grm. AgJ.

	Berechnet für $(C_{17}H_{21}NO_4, HJ)_2 + H_2O$:	Gefunden:	
J	28,82	—	28,46 %
H_2O	2,04	2,49	2,00 „.

Salicylsaures Hyoscin bildet eine syrupöse Masse, die in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war.

Schwefelsaures Hyoscin. Dasselbe wird durch Verdunsten der wässrigen Lösung in mikroskopisch kleinen weissen Krystallnadeln erhalten, welche Krystallwasser enthalten, aus heissem Aceton dagegen als wasserfreies weisses Krystallpulver.

0,2595 Grm., aus Wasser krystallisirt, gaben bei 100° 0,0135 Grm. H_2O.
0,303 Grm., aus Wasser krystallisirt, gaben bei 100° 0,055 Grm. H_2O und 0,096 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{17}H_{21}NO_4)_2, SO_4H_2 + 2H_2O$:	Gefunden:	
$2H_2O$	4,86	5,20	5,10 %
SO_3	10,81	—	10,86 „.

Das Sulfat löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, schwer in Aceton.

Das optische Verhalten des Hyoscins.

Die Untersuchung des Merck'schen Hyoscinhydrobromids ergab für die wässrige Lösung bei $t = 15°$ $[\alpha]_D = -22{,}5°$, bezogen auf das 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Salz oder auf das wasserfreie Salz umgerechnet $[\alpha]_D = -25{,}66°$. Das aus *Datura alba* dargestellte Hydrobromid gab dagegen für wasserfreies Salz $[\alpha]_D = -25{,}86°$. Aus diesem Salze wurde mittelst Kaliummonocarbonat und Chloroform das freie Alkaloïd dargestellt, welches für sich in Wasser $[\alpha]_D = -33{,}1°$ zeigte, während aus dem Hydrobromid $[\alpha]_D = -32{,}77°$ für das freie Alkaloïd abgeleitet werden konnte. Wurde aus dem puren Alkaloïd das Hydrobromid wieder dargestellt, so gab jetzt dasselbe in wässriger Lösung abermals $[\alpha]_D = -25{,}9°$.

Eine Veränderung des Alkaloïds hatte somit nicht stattgefunden.

Bei einer neuen Darstellung dieses Hydrobromids aus grösseren Mengen von *Datura alba*-Blüthen wurde bei $c = 8$ (wasserfrei) $[\alpha]_D = -25{,}79^0$ gefunden, das durch nochmalige Krystallisation des Salzes aus Wasser auf $-25{,}9^0$ erhöht werden konnte. Nach $1^1/_2$ jähriger Aufbewahrung zeigte dieses Salz unter den gleichen Bedingungen $[\alpha]_D = -25{,}4^0$, und nachdem dieses Salz wieder aus Wasser umkrystallisirt war, $[\alpha]_D = -25{,}9^0$, welcher Werth auch für das aus Mandragorawurzel erhaltene Hyoscinsalz gefunden wurde.

Wentzel giebt nun an, dass sein aus mässig starkem Alkohol frisch dargestellte Hydrobromid, das $2H_2O$ enthielt, indess wasserfrei angewandt wurde, $[\alpha]_D = -32{,}27^0$ bis $-32{,}92^0$ gezeigt habe, dass aber dasselbe nach einem Jahr nur $[\alpha]_D = -25{,}79^0$ gab.

Zur Prüfung dieser Angaben habe ich zunächst das $[\alpha]_D = -25{,}4^0$ zeigende Hydrobromid aus mässig starkem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Salz mit 2 Mol. H_2O erhalten wurde (ber. 8,57 %, gef. 8,48 % H_2O). Dasselbe gab nun bei $c = 6{,}88$ (wasserfrei) und $t = 15^0$ $[\alpha]_D = -27{,}0^0$. Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde bei $c = 3{,}38$ (wasserfrei) $[\alpha]_D = -26{,}49^0$ erhalten, während für das Salz, das gleichzeitig aus Wasser umkrystallisirt worden war, $[\alpha]_D = -25{,}9^0$, also der anfängliche Werth, gefunden wurde.

Da diese Differenz auf die Anwesenheit eines weiteren Alkaloïds hindeutete und zunächst nur das Atroscin in Betracht kommen konnte, so habe ich versucht, dasselbe durch Krystallisation aus Wasser abzuscheiden. Zu diesem Versuch wurden 3 Grm. 3 Mol. H_2O-haltiges Hydrobromid genommen, welches wasserfrei $[\alpha]_D = -25{,}4^0$ zeigte. Das Alkaloïd wurde hieraus mittelst Soda und Chloroform abgeschieden und der bei der Destillation des Chloroforms hinterbleibende syrupöse Rückstand in einer flachen Schale mit etwa gleichen Mengen Wasser durchgearbeitet. Diese Bearbeitung wurde öfter unter Ersetzung des inzwischen verdunsteten Wassers wiederholt. Zum Durcharbeiten wurde ein spitzer Glasstab angewandt, in der Erwartung, dadurch vielleicht eine Krystalli-

sation zu veranlassen. Das Alkaloïd war aber nach 4 Wochen, währenddem sich die Temperatur zwischen 0° und 10° bewegte, noch vollkommen syrupös, ohne die geringsten Anzeichen von Krystallisation erkennen zu lassen. Es wurde nun die Masse mit Krystallstäubchen von Atroscin geimpft, worauf schon nach wenigen Tagen die Krystallisation begann, die nach etwa 14 Tagen nicht mehr zuzunehmen schien. Nach weiteren 14 Tagen wurde der Versuch unterbrochen, die noch syrupförmige Masse von der entstandenen Krystallisation getrennt und diese mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen. Diese Krystalle schmolzen bei 36°—37° und waren somit Atroscindihydrat. Dieselben wogen 0,200 Grm., entsprechend 0,179 Grm. wasserfreies Atroscin, woraus sich für das angewandte Hydrobromid ein Gehalt von 8,5 % Atroscinhydrobromid ergiebt, während sich aus dem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -25{,}4°$ gegen $[\alpha]_D = -25{,}9°$ nur ein Gehalt von 2 % berechnen lässt.

Die Mutterlauge vom Atroscin wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und das Hydrobromid aus concentrirter wässriger Lösung krystallisiren gelassen, welches sich nun in farblosen prismatischen Krystallen abschied, die aber wider Erwarten nur 2 Mol. Krystallwasser (ber. 8,57 %, gef. 8,73 % H_2O) enthielten und im Exsiccator nur Spuren von Wasser verloren. Dasselbe gab nun wasserfrei, bei $c = 8$ und $t = 15°$ in Wasser $[\alpha]_D = -32{,}9°$, also denselben Werth, den Wentzel bei dem aus Mandragorawurzel frisch bereiteten Hyoscinhydrobromid beobachtete.

Die wässrige Lösung des fraglichen Salzes wurde dann soweit concentrirt, dass die Bildung des 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden Hydrobromids erwartet werden konnte; allein es schied sich auch diesmal nur das Salz mit $2H_2O$ ab. Dasselbe wurde mit überschüssigem Aceton gekocht und so in das wasserfreie Salz verwandelt, das in kleinen, bei 192° schmelzenden weissen Prismen erhalten wurde und bei $c = 4$, $t = 15°$ $[\alpha]_D = -29{,}3°$ zeigte. Es hatte somit eine erhebliche Abnahme des Drehungsvermögens stattgefunden; ob dies nun dadurch bedingt war, dass eine stärker drehende Verbindung in der Mutterlauge zurückblieb oder ob überhaupt eine Abnahme durch Ueberführung eines Theils des Salzes in

Atroscinsalz stattgefunden hat, konnte zunächst nicht untersucht werden; jedoch behalte ich mir vor, in einigen Monaten darauf zurückzukommen. Soviel scheint festzustehen, dass das Hyoscin ein wesentlich höheres Drehungsvermögen besitzt, als bislang bekannt war; dasselbe scheint gegen -33^0 zu betragen.

Acetylhyoscin.

Von E. Schmidt wurde schon die Einwirkung von Chloracetyl und Essigsäureanhydrid auf Hyoscin studirt, ohne indess hierbei befriedigende Resultate zu erhalten. Im ersteren Falle erhielt Schmidt zwar ein Goldsalz, das den für Acetylhyoscingoldchlorid berechneten Goldgehalt zeigte, allein dasselbe war nur ein kleiner Theil der klebrigen Masse, welche auf Zusatz von Goldchlorid zu dem Reactionsprodukt entstand; es bildete, durch Umlösen aus erwärmtem Alkohol erhalten, blassgelbe warzenförmige Krystallaggregate, die schon unter 100^0 zusammensinterten und in höherer Temperatur schmolzen. Ich habe mich davon überzeugt, dass man auf diese Weise eine reine Substanz nicht erhält. Was die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hyoscin betrifft, so hoffte Schmidt, ein dem Apoatropin entsprechendes Derivat vom Hyoscin zu erhalten; anstatt dessen wurden mehrere amorphe, nicht näher definirbare Körper erhalten.

Man erhält nun aber sehr leicht Acetylhyoscin, wenn man das entwässerte Hydrobromid einige Stunden lang bei 85^0 mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid behandelt. Das Hydrobromid löst sich dabei rasch auf; wird dann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Zufügen von Wasser zersetzt, die Lösung hierauf mit Soda übersättigt und mit Chloroform extrahirt, so hinterlässt nun das Chloroform bei der Destillation einen leichtflüssigen Syrup von Acetylhyoscin, das nach dem völligen Austrocknen an der Luft einen zähen Syrup darstellt. In dieser Form enthält es aber noch Wasser, das zwar zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator entweicht, vollständig aber erst bei 80^0.

0,2635 Grm. bei 80^0 getrockneter Substanz gaben 0,6395 Grm. CO_2 und 0,1625 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$:	Gefunden:
C	66,04	66,18 %
H	6,72	6,91 „ .

Das Acetylbyoscin bildet eine syrupöse Masse, welche in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen ist. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, reagirt stark basisch und neutralisirt Chlor- und Bromwasserstoffsäure vollständig. Durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser wird es in Oscin, Atropasäure und Essigsäure zersetzt:

$$C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4 + H_2O = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_8O_2 + C_2H_4O_2.$$

Das Goldsalz, durch Fällen der Auflösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Goldchlorid als ein gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, bildet nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser hübsche langgestreckte Blättchen, welche bei 148° schmelzen, ohne dabei zu schäumen.

0,2575 Grm. lufttrockne Subst. gaben beim Verbrennen 0,0745 Grm. Au.

0,1768 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,215 Grm. CO_2 und 0,0625 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$, $AuCl_4H$:	Gefunden:
C	33,27	33,16 %
H	3,53	3,95 „
Au	28,77	28,90 „ .

Das Hydrobromid, durch Sättigen der Base mit Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung eine farblose, zähe, unkrystallisirbare Masse, welche nach dem völligen Austrocknen bei 50° einen farblosen, in Alkohol oder Wasser leicht löslichen Firniss darstellt, welcher sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt und bei $c = 7{,}16$, in Wasser gelöst und $t = 15°$ $[\alpha]_D = -8{,}9°$ zeigte.

Hyoscinmethylverbindungen.

Schon von E. Schmidt wurde das Hyoscin in seinem Verhalten zu Jodmethyl geprüft. Da aber eine bezügliche Vergleichung des Hyoscins mit Atroscin wünschenswerth erschien, so wurden die betreffenden Verbindungen desselben von Neuem dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente hierzu,

wie zu den folgenden Aethylverbindungen, das $[\alpha]_D = -25{,}9^0$ zeigende wasserfreie Hydrobromid.

Wird zu einer Auflösung von Hyoscin in Chloroform ein Ueberschuss von Jodmethyl gebracht, so gesteht die Lösung binnen 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur zu einer breiartigen Masse von Hyoscinmethyljodid. Das Jodid wird von der Mutterlauge getrennt und nach dem Nachwaschen mit etwas Chloroform sofort rein erhalten. Dasselbe enthält in dieser Form kein Krystallwasser.

0,3275 Grm. gaben bei 100° keinen Verlust und lieferten 0,173 Grm. AgJ.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$, CH_3J:	Gefunden:
J	28,49	28,54 %.

Dieses Jodid löst sich leicht in kochendem Wasser und heissem Alkohol, wenig in kaltem Wasser und namentlich wenig in kaltem Alkohol. Es wurde gefunden, dass sich bei 15° 1 Theil des Jodids in 67 Theilen Wasser und 267 Theilen 97procent. Alkohol löst und dass bei $c = 2$ (also schwach übersättigt) in Wasser $[\alpha]_D = -13{,}8^0$ ist. Schmidt giebt den Schmelzpunkt dieses Jodids zu 215° an, den ich indess für das aus Chloroform erhaltene, aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Jodid zu 208° fand. Aus Wasser wird übrigens dieses Jodid in würfelförmigen Krystallen erhalten, welche Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht.

0,5095 Grm. gaben bei 100° 0,0095 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_{17}H_{21}NO_4, CH_3J)_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	1,85	1,86 %.

Das Chlorid, durch Behandlung des Jodids in wässriger Lösung mit Chlorsilber erhalten, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in grossen, farblosen, glasglänzenden Prismen ab, welche Krystallwasser enthalten und wasserfrei bei 189° unter lebhaftem Schäumen schmelzen. Im Exsiccator verliert es bei gewöhnlicher Temperatur kaum etwas Krystallwasser. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht.

0,217 Grm. gaben bei 100° 0,0107 Grm. H_2O.

0,2335 Grm. gaben bei 100° 0,0115 Grm. H_2O.

0,296 Grm. gaben bei 100° 0,0150 Grm. H_2O und 0,1125 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, $CH_3Cl + H_2O$:	Gefunden:		
H_2O	4,83	4,93	4,92	5,06 %
Cl	9,53	—	—	9,39 „.

Mit Platinchlorid giebt dieses Chlorid einen blassgelben amorphen flockigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser bald löst, mit Goldchlorid in schwach erwärmter Lösung das Goldsalz in hübschen gelben Blättchen, welche bei 143° schmelzen. Schmidt giebt den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 145°—146° an.

0,320 Grm. lufttrockne Verbindung gaben bei 100° keinen Verlust und dann beim Verbrennen 0,0962 Grm. Au.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, $CH_3.AuCl_4$:	Gefunden:
Au	30,00	30,06 %.

Das Bromid, durch Behandlung des Jodids in wässriger Lösung mit Bromsilber erhalten, schiesst aus der concentrirten Lösung in prächtigen, farblosen, glasglänzenden Krystallen an, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und wasserfrei bei 214° schmelzen.

0,277 Grm. lufttrockner Substanz gaben im Exsiccator 0,012 Grm. H_2O ab, dann bei 100° nichts mehr und endlich 0,123 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3Br + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,33	4,32 %
Br	19,22	19,20 „.

Aus dem Jodid wurde durch Einwirkung von Silberoxyd das Hyoscinmethylhydroxyd darzustellen versucht, das nach E. Schmidt eine durchsichtige, klebrige Masse von alkalischer Reaction sein soll, welche mit Begierde Kohlensäure anziehe.

Die wässrige Lösung, welche ich in solcher Weise erhielt, reagirte in der That stark alkalisch, aber sie enthielt noch ziemlich Silber gelöst, welches durch Schwefelwasserstoff weggenommen wurde. Auch die nunmehrige Lösung reagirte stark alkalisch, gab aber beim Neutralisiren mit Bromwasserstoffsäure ein Salz, das beim Verdunsten der Lösung als eine zähe, syrupöse Masse zurückblieb. Daraus würde nun folgen, dass bei der Einwirkung von Silberoxyd auf dieses Jodid eine Umlagerung statthat. Auch als das syrupöse Bromid in wenig

Wasser gelöst und dazu etwas Jodkalium gebracht wurde, bildeten sich keine Krystalle von Hyoscinmethyljodid, das, wie oben gezeigt, in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist.

Hyoscinäthylverbindungen.

Die Jodäthylverbindung wurde in analoger Weise wie die Jodmethylverbindung gewonnen und bildete hübsche, farblose Blättchen, die aus Chloroform sowohl wie aus Wasser sich wasserfrei abschieden und bei 186° schmolzen, wie auch Schmidt fand.

0,304 Grm. gaben bei 100° keinen Verlust und dann 0,156 Grm. AgJ.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$, C_2H_5J:	Gefunden:
J	27,66	27,73 %.

Dieses Jodid löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, auch gut in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Das Bromid wurde in hübschen prismatischen Krystallen bei der Behandlung des Jodids mit Bromsilber und Verdunsten der Lösung erhalten. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, besonders leicht aber in heissem Wasser und in Alkohol. Bei 100° verlor es 0,91 % Wasser.

0,2165 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0975 Grm. AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$, C_2H_5Br:	Gefunden:
Br	19,46	19,16 %.

Das Chlorid, in entsprechender Weise wie das Bromid erhalten, krystallisirt in farblosen derben Prismen, welche sich in Wasser sehr leicht lösen.

0,2855 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0245 Grm. H_2O und dann 0,1025 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, $C_2H_5Br + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	8,94	8,58 %
Cl	8,80	8,87 „.

Wird die wässrige Lösung des Chlorids mit Goldchlorid vermischt, so trübt sich dieselbe zunächst milchig und dann scheidet sich ein gelbes, bald fest werdendes Harz ab. Bei weiterem Zusatz von Goldchlorid scheidet sich nun das Goldsalz als gelbes krystallinisches Pulver ab, welches scharf bei

100° schmilzt, während die erstere Abscheidung bei 100° bis 102° schmilzt, wie Schmidt für dieses Salz angiebt.

0,487 Grm. des krystallinischen Salzes gaben beim Verbrennen 0,143 Grm. Au.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, $C_2H_5.AuCl_4$:	Gefunden:
Au	29,37	29,36 %

Atroscin.

In dem oben citirten Elaborat ergeht sich Gadamer auch in einigen Bemerkungen über das Atroscin, die dringend eine Richtigstellung und Ergänzung erfordern. Bekanntlich habe ich[1]) 1892 dieses Alkaloïd bei Einwirkung von wenig Natronlauge auf alkoholische Hyoscinlösung erhalten und das Goldsalz desselben kurz erwähnt, was E. Schmidt[2]) auch 1894 anerkannte, der es angeblich bei Einwirkung von Silberoxyd auf Scopolaminhydrobromid erhielt und nun vorläufig i-Scopolamin nannte. In beiden Fällen war aber dieses Alkaloïd schwach drehend und deshalb nicht rein. 1894 nahm ich, veranlasst durch einige marktschreierische Empfehlungen des Scopolaminhydrobromids, die Untersuchung desselben auf, und gelang es mir, daraus durch wiederholte Krystallisation des entwässerten Salzes aus Alkohol, sowie direct durch Ammoniak und Chloroform und Krystallisirenlassens des Alkaloïdgemisches bei niederer Temperatur[3]) das betreffende Alkaloïd absolut rein darzustellen, das ich mit Bezug auf seine Beziehungen zum Hyoscin (Zusammenvorkommen wie vom Atropin und Hyoscyamin und voraussichtliche Umwandlung des Hyoscins in sein inactives Isomere) Atroscin nannte. Die weitere Untersuchung ergab, 1. dass das obengenannte i-Scopolamin, welches nach den Angaben von Schmidt mittelst Silberoxyd aus gewöhnlichem

---

[1]) Ann. Chem. 271, 121.

[2]) Arch. Pharm. 232, 394.

[3]) Die directe Darstellung des Atroscins aus dem „Scopolaminhydrobromid" wurde allerdings nicht angegeben; dass sie stattfand, geht aus meiner Bemerkung hervor, dass die auf optischem Wege erhaltenen Resultate durch die Gewinnung des Atroscins controllirt wurden (Süddeutsche Apothekerzeitung 1898, S. 192).

Scopolaminhydrobromid dargestellt wurde, nach der Umwandlung desselben in das Hydrobromid reichliche Mengen von Atroscinhydrobromid lieferte, und 2. dass das Hyoscin von Bender, das E. Schmidt Scopolamin nannte (nicht zu verwechseln mit dem Hyoscinhydrobromid von Bender, das ein Gemenge war) und 3. das krystallisirte Scopolamin von Gehe & Co., resp. von Luboldt nichts anderes als Atroscin resp. nahezu reines Atroscin waren.

Die unter 1—3 angeführten Thatsachen waren mir aber 1896, als ich meine erste Untersuchung über Atroscin publicirte, noch nicht bekannt, und so musste ich das „i-Scopolamin" für nicht identisch mit dem Atroscin ansprechen, obgleich ich schon damals darauf hinwies, dass das krystallisirte i-Scopolaminhydrobromid wahrscheinlich nichts anderes als unreines Atroscinhydrobromid sei, wie sich später auch herausstellte.

E. Schmidt gewann hierauf das sogenannte i-Scopolamin ebenfalls rein und somit optisch inactiv, und dies bestimmte mich in einem Vortrage[1]) zu dem Ausspruch, dass das reine i-Scopolamin, welches Schmidt nun erhalten habe, zwar nach dem Krystallwassergehalt und dem Schmelzpunkt vom

[1]) Der Vortrag wurde von mir 1898 in der Märzsitzung des Württ. Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker gehalten. In dem Bericht darüber, der in der Süddeutschen Apothekerzeitung 1898, S. 192, erschien, auf den sich Gadamer bezieht, der aber nicht von mir verfasst ist, heisst es wörtlich wie folgt: „Das Atroscin ist inactiv, krystallisirt mit $2H_2O$ in concentrisch gruppirten Prismen, welche bei 36°—37° schmelzen. E. Schmidt dagegen behauptet, man erhalte durch Behandlung des Scopolamins mit Silberoxyd inactives Scopolamin. Letzteres ist nach Hesse etwas anderes als sein Atroscin, denn es enthält nur ein Molekül H_2O in der Formel und schmilzt bei 56°."

Dieses Anderssein des i-Scopolamins vom Atroscin bezieht sich also nur auf den Krystallwassergehalt und den Schmelzpunkt, keineswegs auf das Alkaloïd selbst, wie Gadamer behauptet. Nachdem es mir früher gelungen war, aus dem nach E. Schmidt dargestellten i-Scopolamin reichliche Mengen Atroscinhydrobromid resp. Atroscin darzustellen, so dürfte damit doch für mich nun ausgeschlossen gewesen sein, anzunehmen, dass im i-Scopolamin und Atroscin zwei verschiedene Alkaloïde vorliegen würden. Es ist mir daher auch in jenem Vortrage nicht im Geringsten in den Sinn gekommen, an eine solche Verschiedenheit zu denken, geschweige denn eine dahin zielende Behauptung auszusprechen.

Atroscin verschieden, offenbar ein anderes Hydrat des Atroscins sei, was durch weitere Versuche, deren Ausführung für die nächste kühlere Zeit, eventuell für nächsten Winter in Aussicht gestellt wurde, eruirt werden sollte. Inzwischen wurde die bezügliche Frage von Gadamer gelöst. Da ich aber den Uebergang des Dihydrats in das Monohydrat weder durch directe Krystallisation noch durch Aufbewahrung desselben beobachten konnte, so habe ich mich dadurch von diesem Uebergang zu überzeugen gesucht, dass ich das Dihydrat in das Hydrobromid verwandelte und aus diesem das Alkaloïd in der von mir geübten Art darstellte, das nun, indem die Masse mit Krystallen des Monohydrats geimpft wurde, in dieser Form krystallisirte.[1])

Zusammensetzung, Eigenschaften und Zersetzung des Atroscin.

Das Atroscin ist nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt, wie das Hyoscin, bildet aber im Gegensatz zu diesem Krystalle, die bei 82°—83° schmelzen, ferner ein krystallisirtes Monohydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, das bei 56°—57° schmilzt, und ein Dihydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$, vom Schmelzp. 36°—37°. Letzteres habe ich bis jetzt, mit Ausnahme von 2 Fällen, stets er-

---

[1]) Ich habe früher nur angeführt, dass das fragliche Dihydrat bei einer Temperatur von etwa 10° sich abscheide. Es ist das die mittlere Temperatur, die ich beobachtete. Dass es weit zweckmässiger ist, die betreffende Krystallisation bei einer gegen den Gefrierpunkt des Wassers liegenden Temperatur vorzunehmen, anstatt bei 10° oder sogar bei 25°, habe ich schon im Winter 1894/95 beobachtet, und aus diesem Grunde die Darstellung des Atroscins (zu welchem das von auswärts bezogene „Scopolaminhydrobromid" in Anwendung kam, da ich selbst dieses Hydrobromid damals nicht darstellte), um sie möglichst vortheilhaft zu machen, zur Winterszeit vorgenommen. Gadamer meint nun, dass Dihydrat des Atroscins krystallisire nur bei niederer Temperatur, sonst aber das betreffende Monohydrat. Dies ist aber nach meinen Erfahrungen nicht der Fall. Unzutreffend ist, wie aus oben Gesagtem ersichtlich, die Behauptung Gadamer's, dass ich erst durch dessen Publication darauf aufmerksam gemacht worden wäre, dass das Atroscindihydrat bei niederer Temperatur erhältlich sei, und unwahr, dass ich mir dessen bezügliche Erfahrung angeeignet hätte.

halten. Der eine Fall betrifft die Beobachtung, dass einmal bei einer niederen Temperatur, offenbar weil die syrupöse Masse zu stark entwässert war, das Monohydrat sich abschied; aber dasselbe hatte sich anderen Tags in das Dihydrat verwandelt, so dass ich es nicht für sich gewinnen konnte. Der andere Fall betrifft den oben angegebenen Versuch (Ueberführung des Dihydrats in das Hydrobromid u. s. w.). Die directe Umwandlung des Dihydrats in das Monohydrat beim Aufbewahren, welche Gadamer beobachtet haben will, habe ich bis jetzt noch nicht beobachten können, obgleich ich verschiedene Proben von Atroscindihydrat längere Zeit aufbewahrte, und so muss ich die Behauptung Gadamer's als unzutreffend zurückweisen, das Dihydrat sei die labile, das Monohydrat die stabile Form des inactiven Alkaloïds. Im Gegentheil habe ich beobachtet, dass das Monohydrat, wie oben angeführt, rasch in das Dihydrat übergeht.

Das Atroscin löst sich bei 18° in 37 Theilen Wasser, ist optisch inactiv. Bei der Spaltung verhält es sich ganz gleich wie das Hyoscin; es wird durch Kaliumhydroxyd oder Barytwasser beim Erhitzen in Oscin und Tropasäure bezw. Atropasäure zerlegt.

Salze des Atroscins.

Die einfachen neutralen Salze dieses Alkaloïds lassen sich durch Neutralisation der Base mit der Säure darstellen.

Das Hydrochlorid $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl (bei 100°) krystallisirt in langen, in Wasser sich leicht lösenden Nadeln.

Das Goldsalz gleicht dem Hyoscingoldsalz, ist jedoch schwerer löslich als dieses in reinem oder in Salzsäure haltigen Wasser, schmilzt bei 201°—202° und schäumt bei 204°—206°. Es ist nach $C_{17}H_{21}NO_4$, $AuCl_4H$ zusammengesetzt.

Das Platinsalz ist leicht löslich in Wasser.

Das Hydrobromid löst sich leichter in Wasser als das Hyoscinhydrobromid, dagegen etwas schwerer als jenes in Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser verhältnissmässig schwer und scheidet sich aus stark concentrirter Lösung in rhombischen tafelförmigen Krystallen $(C_{17}H_{21}NO_4, HBr)_2 + H_2O$, in weniger concentrirter Lösung in grösseren rhombischen flächen-

reichen Krystallen, $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr + $3H_2O$, und aus heissem Aceton, worin es sich schwer löst, als weisses krystallinisches Pulver, $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr, also wasserfrei ab. Wasserfrei schmilzt es bei 181°. Die Krystalle des Semihydrats wie des Trihydrats werden bei gewöhnlicher Temperatur bald mattglänzend und schliesslich weiss, indem sie Krystallwasser verlieren. Namentlich das Trihydrat verwittert rasch an der Luft.

Das Hydrojodid, durch Sättigen der Base mit Jodwasserstoffsäure erhalten, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in derben prismatischen Krystallen ab, die, wenn sie aus verdünnter Lösung erhalten wurden, ihren Glanz an der Luft beibehalten, sonst ihn aber verlieren. Bei gestörter Krystallisation fällt es als ein weisses Krystallpulver aus. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser und schmilzt wasserfrei bei 192°.

0,216 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 100° 0,0045 Grm. H_2O.

0,433 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 100° 0,008 Grm. H_2O und 0,2315 Grm. AgJ.

	Berechnet für $(C_{17}H_{21}NO_4, HJ)_2 + H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	2,04	2,08	1,84 %
J	28,88	—	28,88 „ .

Acetylatroscin.

Dasselbe wurde durch zweistündiges Erhitzen einer Auflösung von Atroscin in Essigsäureanhydrid auf 80°—90° erhalten. Die Lösung wurde dann mit Wasser vermischt und nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit Soda und Chloroform die Base abgeschieden, welche beim Verdunsten des Chloroforms als ein farbloser zäher Syrup zurückblieb, der in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war.

Das Acetylatroscin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether und Aceton, gut in Wasser, namentlich in heissem, und bläut in wässriger Lösung rothes Lackmuspapier.

0,2530 Grm. bei 80° getrockneter Substanz gaben 0,616 Grm. CO_2 und 0,1535 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$:	Gefunden:
C	66,04	66,40 %
H	6,72	6,80 „ .

Das Acetylatroscin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf und giebt diese Lösung keine Ablenkung der Polarisationsebene. Ammoniak, Natron- und Kalilauge, Natrium- und Kaliummonocarbonat erzeugen in dieser Lösung milchige Trübung und endlich Fällung der Base als ein Oel.

Wird die Auflösung des Acetylatroscins, ohne sie zu erwärmen, mit Goldchlorid vermischt, so entsteht ein gelber flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, welcher gegen 120° anfängt zu sintern, aber erst bei etwa 140° schmilzt. Dieses Goldsalz ist wasserfrei.

0,3305 Grm. bei 80° getrockneter Verbindung gaben beim Verbrennen 0,096 Grm. Au.

0,3045 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,3695 Grm. CO_2, 0,096 Grm. H_2O und 0,0895 Grm. Au.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$, $AuCl_4H$:	Gefunden:	
Au	23,77	29,04	29,39 %
C	33,27	—	33,03 „
H	3,53	—	3,53 „.

Wird die Auflösung des Acetylatroscins in verdünnter Salzsäure mit Platinchorid vermischt, so entsteht ein blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich ziemlich schwer in kaltem Wasser löst und gegen 165° schmilzt.

0,260 Grm. lufttrockne Substanz gaben im Exsiccator 0,008 Grm. H_2O ab, dann bei 100° keinen weiteren Verlust, und beim Verbrennen 0,0478 Grm. Pt.

0,222 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,007 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0405 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{17}H_{20}(C_2H_3O)NO_4)_2$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$:	Gefunden:	
Pt	18,30	18,38	18,24 %
$2H_2O$	3,38	3,07	3,15 „.

Atroscinmethylverbindungen.

Zu Atroscin (1 Theil) in Chloroform gelöst wurde Jodmethyl (2 Theile) gebracht und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit erfolgte die Abscheidung des gesuchten Jodids derart, dass die Lösung zu einem dicken Brei erstarrte. Die von der Mutterlauge getrennte Verbindung wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sie in schönen, glänzenden, farblosen Prismen erhalten

wurde, welche Krystallwasser enthielten und deshalb bei 100° unter Wasserverlust mattglänzend wurden. Dagegen wird diese Verbindung aus Chloroform in weissen Blättchen erhalten, welche wasserfrei sind. Diese Jodid löst sich nun leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether und schmilzt wasserfrei bei 202°.

0,5645 Grm. aus Wasser krystallisirte Substanz gaben bei 120° 0,0165 Grm. H_2O.

0,336 Grm. bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,1765 Grm. AgJ.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J + H_2O$:	
H_2O	3,88	2,92 %
	$C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J$ (bei 120°):	
J	28,49	28,39 „.

Der Wassergehalt ist allerdings erheblich niedriger gefunden worden, vielleicht weil der Verbindung Krystalle von wasserfreiem Jodid beigemengt waren, die wohl daran erkenntlich waren, dass sie beim Erhitzen ihren Glanz nahezu beibehielten.

Das Bromid wird durch Bromsilber aus dem Jodid in wässriger Lösung erhalten und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in prächtigen, derben, glasglänzenden Prismen ab, die wasserfrei bei 207° schmelzen.

0,286 Grm. gaben bei 100° 0,012 Grm. H_2O und ferner 0,1305 Grm. AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{17}H_{21}NO_4$, $CH_3Br + H_2O$:	
Br	19,21	19,41 %
H_2O	4,33	4,19 „.

Der Chlorid, in analoger Art erhalten, bildet farblose, gänzende Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,2965 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0150 Grm. H_2O und dann 0,112 Grm. AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{17}H_{21}NO_4$, $CH_3Cl + H_2O$:	
Cl	9,53	9,34 %
H_2O	4,84	5,06 „.

Wird die wässrige Lösung des Chlorids mit wenig Goldchlorid vermischt, so scheidet sich nach vorheriger milchiger

Trübung eine harzige Masse ab, welche nach kurzer Zeit erhärtet. Später erzeugt aber ein weiterer Zusatz von Goldchlorid eine gelbe, krystallinische, pulverige Abscheidung des Chloroaurats, das kein Krystallwasser enthält und bei 146° schmilzt.

0,245 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,0737 Grm. Au.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$, $CH_3.AuCl_4$:	Gefunden:
Au	30,00	30,08 %.

Das Atroscinmethylhydroxyd wird beim Vermischen des Jodids oder Chlorids mit feuchtem Silberoxyd erhalten. Die Lösung reagirt dann stark alkalisch. Allein es scheint mit dem Hydroxyd rasch eine Veränderung vorzugehen, da schon nach kurzer Zeit durch Sättigen mit Jodwasserstoffsäure das angewandte Jodid nicht wieder erhalten werden konnte.

Atroscinäthylverbindungen.

Bei der Darstellung des Atroscinäthyljodids wurde in ähnlicher Weise verfahren, wie bei derjenigen des Atroscinmethyljodids; jedoch fand bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Reaction statt. Es wurde deshalb die Mischung in ein Rohr eingeschlossen und so lange auf 80°—90° erwärmt, bis keine Zunahme der Abscheidung mehr bemerkt werden konnte. Diese Abscheidungen waren anfänglich zum Theil ölig, wurden aber später durchaus fest; dieselben wurden, nachdem sie die letztere Form angenommen hatten, gesammelt und in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich nun ein Oel aus, das sich allmählich in schöne Krystalle umsetzte, während sich aus der darüber stehenden Lösung prächtige farblose Octaëder abschieden. Beiderlei Krystalle waren wasserfrei und schmolzen bei 170°.

0,2955 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,151 Grm. AgJ.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$, C_2H_5J:	Gefunden:
J	27,63	27,65 %.

Das Jodid wurde in wässriger Lösung mit überschüssigem Chlorsilber behandelt und die Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet, wobei ein farbloser Syrup zurückblieb, der selbst nach vielen Wochen nicht krystallisirte. Die wässrige Lösung dieses Chlorids wurde nun mit Goldchlorid tropfenweise ge-

fällt; anfänglich bildete sich nur eine harzige Fällung, bald aber schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der sich rasch in ein gelbes krystallinisches Pulver verwandelte, das bei 124° schmolz. Das Salz ist wasserfrei.

0,3415 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen 0,0995 Grm. Au.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, $C_2H_8.AuCl_4$:	Gefunden:
Au	29,37	29,13 %.

Ueberführung des Hyoscins in Atroscin.

Ueber die Umwandlung des Hyoscins in Atroscin liegen sich widersprechende Angaben vor. So bemerkte ich 1892 eine rasche Inactivirung des Hyoscins, fand dagegen später, dass durch Kali- oder Natronlauge bald Spaltung des Alkaloïds stattfand, bald überhaupt keine Einwirkung auf dasselbe. Ferner gab E. Schmidt an, dass Silberoxyd das Hyoscin gut inactivire, während meine Versuche nichts derartiges erkennen liessen. Aehnliches wurde bei Anwendung von Pottasche bemerkt. Endlich behauptet Gadamer, dass bei Anwendung von Natronlage bei 20° vorzugsweise Spaltung, bei wesentlich niederer Temperatur dagegen Conversion des Hyoscins stattfinde.

Ehe ich indess auf meine Versuche übergehe, möchte ich bemerken, dass die früheren Versuche von E. Schmidt häufig mit dem „gewöhnlichen Scopolaminhydrobromid“ ausgeführt wurden, das bekanntlich ein wechselndes Gemisch von Hyoscin- und Atroscinhydrobromid ist. Dementsprechend erhielt ich bei Anwendung des käuflichen Präparates auch bei Anwendung von Silberoxyd Atroscin, bei Anwendung des Hyoscinhydrobromids von $[\alpha]_D = -25{,}7$ dagegen kein Atroscin. Um derartige Differenzen von vornherein auszuschliessen, habe ich bei meinen Versuchen ein von mir selbst dargestelltes Präparat angewandt, das $[\alpha]_D = -25{,}79°$ bis 25,9° zeigte und dessen Reinheit mir durch seine Darstellung und Untersuchung bekannt war.

1. Verhalten des Hydrobromids in der Wärme. 2 Grm. des entwässerten Salzes wurden in einem engen Probirglase auf 192° erhitzt. Es trat bald Schmelzung ein, allein

bis dieselbe vollkommen war, zeigte das Thermometer 197°. Beim Erkalten erstarrte die eben geschmolzene, aber braun gewordene Masse zum Theil krystallinisch. Durch mehrfaches Umkrystallisiren gelang es, den grösseren Theil der angewendeten Menge in farblosen Krystallen zu gewinnen, welche wasserfrei $[\alpha]_D = -23{,}7^0$ zeigten. Es fand somit beim Schmelzen des Salzes eine mässige Inactivirung, sowie Umwandlung eines Theils desselben in eine braune Masse statt, die anscheinend unkrystallisirbar ist.

2. Aufbewahrung des puren Alkaloïds. Nach dreimonatlicher Aufbewahrung im Dunkeln konnte keine Veränderung desselben nachgewiesen werden, dagegen wurde bei Aufbewahrung desselben im zerstreuten Lichte nach gleicher Zeit eine kleine Abnahme des Drehungsvermögens der Base constatirt.

3. Aufbewahrung des Hydrobromids. Das fragliche Salz zeigte nach ein- und einhalbjähriger Aufbewahrung im Dunkeln $[\alpha]_D = -25{,}4^0$ gegen anfänglich $-25{,}9^0$. Wentzel beobachtete an frisch bereitetem Salz $[\alpha]_D = -32{,}27^0$ bis $32{,}92^0$, an einem ein Jahr alten dagegen $[\alpha]_D = -25{,}79^0$. Ich habe oben schon die Beobachtung von $[\alpha]_D = -32{,}9^0$ mitgetheilt, aber auch dass bei einer nochmaligen Krystallisation nur $-29{,}3^0$ beobachtet werden konnte. Wenn von dieser stärkeren Ablenkung zunächst abgesehen wird, so ergiebt sich, dass bei der Aufbewahrung des Hydrobromids nur eine minimale Conversion in Atroscin statthat.

Silberoxyd. Aus 5 Grm. Hydrobromid wurde das Alkaloid dargestellt, dasselbe in 50 Ccm. absolutem Alkohol gelöst und frisch dargestelltes lufttrocknes Silberoxyd (aus 2 Grm. Silbersalpeter) hinzugegeben. Nach 48stündiger Dauer wurde keine Einwirkung desselben auf das Alkaloïd bemerkt.

Ferner wurde aus 5 Grm. Hydrobromid das Alkaloïd durch Zufügen von überschüssigem Silberoxyd in wässriger Lösung dargestellt. Die Lösung wurde zur Hälfte nach etwa einer Stunde mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und das Hydrobromid wieder dargestellt. Dasselbe zeigte keine Abnahme im Drehungsvermögen. Die andere Hälfte wurde nach 48 Stunden mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und wurde nun $[\alpha]_D = -22{,}4^0$ gefunden. In einem ferneren Versuche

wurde auch nach zweitägigem Stehen keine Abnahme des Drehungsvermögens beobachtet.

Ferner wurde das Alkaloïd aus 20 Grm. Hydrobromid in 550 Ccm. Wasser gelöst und dazu $1^1/_2$ Mol. Silberoxyd gebracht. Nach 24 Stunden zeigte die Lösung bei $l = 220$ und $t = 15^0$ $\alpha_D = -1{,}56^0$, wie anfänglich, nach 5 Tagen, während die Temperatur sich zwischen 0^0 und 20^0 bewegte, $\alpha_D = -1{,}35^0$ und blieb während weiterer 32 Tage constant. Die Lösung enthielt dann noch reichlich Silberoxyd gelöst.

Darnach findet bei längerer Einwirkung von Silberoxyd auf Hyoscin in wässriger Lösung bisweilen eine Conversion des Alkaloïds statt, die sich jedoch nur bis auf etwa $^1/_8$ der Gesammtmenge erstreckt.

Einfach kohlensaures Kalium und Natrium übten auf Hyoscin in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sowie bei 50^0 (letztere Beobachtungen dauerten nur 3 Tage) keine Einwirkung aus. Desgleichen Barythydrat und Kalkhydrat in wässriger und alkoholischer Lösung des Alkaloïds bei gewöhnlicher Temperatur. Bei längerer Einwirkung von Barythydrat in wässriger Lösung bei 60^0 findet aber Spaltung des Hyoscins statt; ob vorher es convertirt wurde, ist nicht geprüft worden.

Kalilauge verhält sich wie Natronlauge. Wird zu 1 Mol. Hydrobromid in starkem Alkohol Kaliumhydroxyd (2 Mol. oder mehr) gebracht, so scheidet sich nach einigen Stunden, ganz gleich ob bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur, atropasaures Kalium aus und folglich hat dem entsprechend eine Zersetzung des Alkaloïds stattgefunden. Anders gestaltet sich diese Sache bei Wasser als Lösungsmittel. Wird zur Auflösung von Hyoscin (1 Mol.-Gew.) in Wasser 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd gegeben, so findet binnen 48 Stunden (t von 22^0—28^0) keine Einwirkung statt, desgleichen wenn zu Hyoscinhydrobromid 3 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd gebracht werden, so dass auf 1 Mol. Alkaloïd 2 Mol. Kaliumhydroxyd frei vorhanden sind. Ebenso verhält sich Natronlauge. Das aus 10 Grm. Hydrobromid dargestellte Alkaloïd wurde in 300 Ccm. Wasser gelöst und bei $l = 220$ $\alpha_D = -1{,}82^0$ beobachtet. Nach Zusatz von 3 Tropfen 30 procent. Natronlauge wurde noch dieselbe Ablenkung beobachtet, ingleichen 9 Tage

später. Es wurden jetzt noch 6 Tropfen 30 procent. Natronlauge hinzugegeben und weder jetzt, noch nach einigen Tagen eine Veränderung der Ablenkung beobachtet. Die Temperatur betrug bis dahin ca. 15°; es wurde nun 18 Stunden lang auf 50° erwärmt und nach weiteren 30 Stunden geprüft, allein die unveränderte Ablenkung von $-1{,}82°$ bemerkt. Der Versuch dauerte 19 Tage, die Temperatur schwankte zwischen 10° und 50°; es fand keinerlei Veränderung des Alkaloïds statt.

In einem ferneren Versuche, wobei ebenfalls von 10 Grm. Hydrobromid ausgegangen wurde, wurde $^1/_2$ Mol. NaOH in Form von Lösung (5,5 Ccm.) zugegeben und sogleich $\alpha_D = -1{,}79°$ beobachtet, wie 6 Tage später. Es wurde jetzt nochmals $^1/_2$ Mol. NaOH zugegeben, wodurch die Ablenkung entsprechend der Verdünnung auf $\alpha_D = -1{,}76°$ sank. Von 8 zu 8 Tagen wurde die Lösung weiter geprüft, allein es fand keine Abnahme des Drehungsvermögens derselben statt.

Es wurde nun auf die alkoholische Lösung des Alkaloïds übergegangen; an solcher habe ich früher bekanntlich eine rasche Abnahme des Drehungsvermögens constatirt. Wurde jetzt 1 Mol. NaOH genommen, so fand rasche Zersetzung des Alkaloïds statt. Es wurden nun auf das Alkaloïd aus 10 Grm. Hydrobromid in absolutem Alkohol (60 Ccm.) 3 Tropfen 30 procent. Natronlauge genommen. Nach 12 Stunden war das Drehungsvermögen auf $^1/_4$ des anfänglichen gesunken und blieb nun constant. Nach weiteren 12 Stunden wurde die Lösung mit Salzsäure gesättigt, der Alkohol verjagt und aus dem Rückstand mittelst Soda und Chloroform das Alkaloïd dargestellt, welches in eine flache Schale ausgegossen, nach kurzer Zeit (t gegen Null-Grad) krystallisirte. Die Menge des Atroscins, welche so erhalten war, entsprach vollkommen der Ablenkung, also $^3/_4$ der Gesammtmenge des angewandten Alkaloïds. Bemerkenswerth ist, dass die Conversion bei einem gewissen Grade stehen blieb. Ich möchte hier beifügen, dass E. Schmidt das gleiche Verhältniss früher anwandte und vollkommen Inactivität der Lösung erhalten haben will. Mir ist dies, wie eben angeführt, nicht gelungen. Dagegen wird die Lösung rasch inactiv, wenn auf das Alkaloïd von 10 Grm. Hydrobromid 6 Tropfen 30 procent. Natronlauge genommen werden. Nach 12 Stunden zeigte die Lösung bei gewöhnlicher

Temperatur keine Ablenkung mehr; allein es liess sich nach dieser Zeit schon eine, wenn auch minimale Zersetzung des Alkaloids erkennen, indem sich ein paar kleine Krystalle des Natriumsalzes der Spaltungssäure auf dem Boden des betreffenden Gefässes abgeschieden hatten. Bei 10stündigem Stehen der Lösung liess sich eine derartige Abscheidung nicht bemerken, während die Lösung theils keine, theils eine äusserst geringe Ablenkung zeigte. Die Menge des NaOH, welche so zugesetzt wurde, betrug 0,117 Grm., oder das Verhältniss zwischen Mol.-Gew. Hyoscin: Mol-Gew. NaOH war rund 8:1.

Die Darstellung des Atroscins aus dem Hyoscin gestaltet sich somit wie folgt: Das Alkaloïd aus 10 Grm. Hydrobromid wird in etwa 60 Ccm. absolutem Alkohol gelöst, dazu 0,117 Grm. Natronhydrat in Form von starker Natronlauge hinzugegeben, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, nach 10 Stunden mit einer Säure neutralisirt, der Alkohol entfernt, aus dem in Wasser gelösten Rückstand das Alkaloïd mittelst Soda und Chloroform abgeschieden, das Chloroform abdestillirt, der syrupöse Rückstand in eine flache Schale ausgegossen, mit Wasser angerührt, so dass schliesslich die Mischung von einer etwa 2 Mm. hohen Wasserschicht bedeckt ist und nun bei niederer Temperatur krystallisiren gelassen. Auf solche Weise habe ich mir erhebliche Mengen Atroscin dargestellt, wobei die Mengen der angewandten Substanzen in dem angegebenen Verhältniss vervielfacht wurden.

Ich bemerke noch, dass man mit der Temperatur, bei welcher die Krystallisation des Atroscins stattfinden soll, nicht besonders ängstlich zu sein braucht; ich habe die betreffende Krystallisation selbst bei einer Temperatur von 25° vorgenommen, nur musste die Krystallbildung dann meist durch Impfung eingeleitet werden. Die Krystallisationen, wie zahlreich dieselben auch erhalten wurden, schmolzen durchgehends bei 36°—37° und bestanden aus $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$; das bei 56° bis 57° schmelzende Monohydrat wurde nicht erhalten, auch eine directe Umwandlung des Dihydrats in das Monohydrat, wie solche nach Gadamer bei der Aufbewahrung stattfinden soll, bisher nicht beobachtet.

Die Spaltbase des Hyoscins und Atroscins.

Die Spaltbase der beiden Basen, welche durch Einwirkung von Alkalien, Barythydrat und Salzsäure in der Wärme etc. entsteht, ist wie oben erwähnt, das Oscin oder Scopolin, wie E. Schmidt diese Base nennt, und nach $C_8H_{13}NO_2$ zusammengesetzt. Dieselbe bildet hübsche farblose Prismen, sublimirt bei etwa 90°, destillirt aber erst bei 241°—243° und schmilzt vollkommen frei von hygroskopischer Feuchtigkeit bei 106° bis 107°. Diese Base ist aber, wenn sublimirt oder destillirt, ziemlich hygroskopisch und kann daher ihr Schmelzpunkt schon durch eine minimale Menge Wasser, die sie an der Luft u. s. w. aufnahm, um mehrere Grad heruntergedrückt werden. Das Oscin enthält eine Hydroxylgruppe, deren Wasserstoff durch Säureradicale leicht ersetzt werden kann, dagegen gelingt es nicht, durch Abdampfen des Oscins mit den betreffenden Säuren unter Zusatz von etwas Salzsäure die dem Atroscin entsprechenden Basen darzustellen[1]). Wenn rother Phosphor und rauchende Jodwasserstoffsäure mit Oscin zusammen auf 140° im geschlossenen Rohr erhitzt werden, so bleibt das Oscin unverändert, auch reagirt es nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wie Luboldt, bezw. E. Schmidt schon nachgewiesen haben und ich bestätigen kann. In welcher Form das zweite Atom Sauerstoff im Oscin enthalten ist, wird noch zu ermitteln sein. Dagegen weiss man durch Herzig, dass das Oscin eine Methylgruppe am Stickstoff angelagert enthält.

Was nun die Zusammensetzung dieser Spaltbase betrifft, so wollte Ladenburg dieselbe nach der Formel $C_8H_{15}NO$ gefunden haben, deren Richtigkeit Wentzel neulich auf das unzweideutigste bewiesen haben wollte. Es hat sich aber herausgestellt, dass die betreffenden Resultate, so vorzüglich

[1]) Die Einwirkung von Säureanhydrid, speciell von Benzoësäureanhydrid auf Oscin habe ich früher (Ann. Chem. 271, 119) schon angeführt, und hat sich dieses Verfahren, wie ich den Mittheilungen des Patentamtes entnehme, zur Darstellung der betreffenden Basen E. Merck patentiren lassen. In der Patentschrift ist auch von der Condensation von Oscin (Scopolin) mit organischen Säuren unter Anwendung von Salzsäure die Rede; ich bemerke hier ausdrücklich, dass eine solche Condensation weder Luboldt noch mir gelungen ist und wohl auch nicht stattfinden dürfte.

sie auch auf die Formel stimmen, deren Richtigkeit sie beweisen sollten, weit entfernt davon waren richtig zu sein und hat sich von Neuem gezeigt, welches Bewandtniss es mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ hat, die von mehreren Chemikern dem Hyoscin beigelegt wurde. Es wäre an der Zeit, doch mit dem jener Formel zu Grunde liegenden Phantasiegebilde zu brechen und der Wahrheit die Ehre zu geben, indem die Wortklauberei von E. Schmidt bei Seite gelassen und das Hyoscin mit der von E. Schmidt und von mir richtig gestellten Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ angeführt würde.

Die Wirkung und Anwendung des Hyoscins und Atroscins.

Die Untersuchungen von Kobert und Anderen haben ergeben, dass das Hyoscin in seinen Verbindungen beruhigend wirkt und keinen schädlichen Einfluss auf das Gehirn, das Rückenmark und das vasomotorische Centrum ausübt, daher gegen das Atropin einen erheblichen Vortheil gewährt. Auch in seiner mydriatischen Wirkung übertrifft es das Atropin um ein Mehrfaches und wohl mit Recht theilte mir ein berühmter Augenarzt mit, dass er ohne das fragliche Alkaloid nicht mehr durchkommen könne. In der That wird von dem Hyoscin heutzutage in der Nerven- und Augenheilkunde gerne Gebrauch gemacht. Jedoch bietet es als Schlaf- oder Beruhigungsmittel keinen Ersatz für Morphin.

Nachdem der neue Name „Scopolamin“ für das Hyoscin auftauchte, hat Kobert es von Neuem geprüft, jedoch hatte das Alkaloid unter dem neuen Namen noch genau dieselben Eigenschaften wie vor der Umtaufe. Dagegen fand später Raehlmann günstigere Resultate und stellte sich nun heraus, dass im Verkehr unter dem neuen Namen inzwischen ein wechselndes Gemisch von Hyoscin und Atroscin verstanden wurde. Es war anzunehmen, dass die günstigeren Resultate dem Atroscin zukommen möchten. In der That hat auch das Atroscin sich bisher als besser wirkend erwiesen als das Hyoscin, gleich dem Atropin dem Hyoscyamin gegenüber. Wie dort man bestrebt ist, das inactive Alkaloid, das Atropin, in der reinsten Form anzuwenden, so sollte das auch für das Atroscin geschehen.

In die deutsche Pharmakopöe wurde anfänglich das Hydrobromid des Hyoscins aufgenommen; sein Name wurde aber unter den „obwaltenden Verhältnissen", allerdings nicht ohne Widerspruch, denn Sachsen und Württemberg stimmten, wenn ich recht unterrichtet bin, dagegen, in Scopolamin hydrobromic. abgeändert. Dasselbe sollte gegen 190° schmelzen. In der gegenwärtigen Ausgabe dieser Pharmakopöe ist diese Schmelzpunktangabe in: gegen 180° abgeändert worden; es wird damit der Schein erweckt, als ob in diesem Präparat Atroscinhydrobromid verlangt würde. In Wirklichkeit ist aber das auch jetzt unter dem Namen „Scopolamin hydrobromic." erhältliche Hydrobromid wie zuvor ein Gemenge von Hyoscin- und Atroscinhydrobromid. Das käufliche Scopolaminhydrobromid schmilzt allerdings meist gegen 180°; allein ich habe auch ein $[\alpha]_D = -21{,}3°$ zeigendes Hydrobromid bemerkt, das schon bei 178° schmolz, während es, aus seiner Zusammensetzung zu schliessen, gegen 190° schmelzen sollte, während wiederum ein anderes Präparat, das $[\alpha]_D = -3{,}7°$ gab, erst bei 189° schmolz. Man kann also auf den Schmelzpunkt dieses Gemenges nichts geben und erweist sich daher das bezügliche Verlangen der Pharmakopöe als übereilt.

Der Umstand nun, dass es jetzt nicht schwer hält, das Hyoscin, wie stark es auch die Ebene des polarisirten Lichtes ablenken mag, in das optisch inactive Atroscin zu verwandeln, dürfte es angezeigt erscheinen lassen, auf das Hyoscin alias Scopolamin als Arzneimittel ein für allemal zu verzichten, und auf das Atroscin überzugehen, zumal als die käuflichen betreffenden Präparate ja jetzt schon mehr oder weniger aus Atroscin bestehen. Obgleich die beiden Basen, das Hyoscin und das Atroscin, physiologisch in gleicher Richtung wirken, so ist doch die Wirkung des Atroscins gegenüber der des Hyoscins in mancher Beziehung vortheilhafter.

Auch dadurch bietet es vor dem Hyoscin einen nicht zu unterschätzenden Vortheil dar, dass es Krystalle bildet und sich so leicht handhaben lässt. Bekanntlich werden in England zu ophthalmoskopischen Zwecken Auflösungen der betreffenden Alkaloide in Ricinusöl vielfach angewendet, die gegenüber der wässrigen Lösung von Salzen dieser Alkaloide mancherlei

Vortheile bieten. So hat sich dort die Auflösung von Atroscin in Ricinusöl (1:100) sehr gut bewährt, wie sich aus Versuchen ergiebt, welche in dem Royal Ophthalmical Hospital in London angestellt wurden und worüber an anderem Orte berichtet werden wird.

Für den innerlichen Gebrauch würde sich dagegen das wasserfreie Hydrobromid des Atroscins empfehlen, dessen Darstellung ich früher schon angegeben habe. Dasselbe wird aber nach meinen inzwischen gemachten Erfahrungen weit vortheilhafter aus dem Atroscin selbst durch Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure dargestellt; die beim Verdunsten der Lösung erhaltene Krystallisation wird dann über Kalk und Schwefelsäure möglichst vom Krystallwasser befreit, zerkleinert und durch Kochen mit absolutem Alkohol oder Aceton vollends in das wasserfreie Salz übergeführt, das, wie wir oben sahen, ein weisses krystallinisches Pulver ist, das sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, beliebig lange aufbewahren lässt.

Feuerbach, Mitte Mai 1901.

Zur Frage über die Structur des Isobutylenchlorhydrins;

von

K. Krassusky.

(Eine Antwort an Herrn Arthur Michael.)

Im Hefte 13—14 dies. Journ.[1]) ist eine Abhandlung von Hrn. Michael über die isomeren Isobutylenchlorhydrine u.s.w. erschienen, die ich nicht unbeantwortet lassen kann. — Am 9./21. September 1899, in der Sitzung der Russischen Physico-Chemischen Gesellschaft habe ich[2]) einen Vortrag gehalten über die Einwirkung von Wasser auf Chlorhydrine; unter anderem habe ich die Frage über die Constitution des Isobutylenchlorhydrins erörtert, und war zu der Ueberzeugung gekommen, dass auf Grund der Arbeiten von Butlerow und Henry ihm die Constitution $(CH_3)_2CClCH_2OH$, wie es früher geschah, nicht zugeschrieben werden kann. Zu dieser Zeit hatte Michael noch nirgends einen Zweifel an der allgemein angenommenen Constitution des Isobutylenchlorhydrins ausgesprochen. Das Referat über meinen Vortrag erschien in deutscher Sprache in der Chemiker-Ztg.[3]) vom 28. Oct. 1899, und in französischer Sprache[4]) im Anfange 1900; in dem letzten Referate ist angegeben, dass die Structur des Isobutylenchlorhydrins als nicht festgestellt zu betrachten ist und der Verfasser sich zu Gunsten der Formel $(CH_3)_2COHCH_2Cl$ ausspricht.

Nach diesem Vortrage setzte ich die Arbeit über Isobutylenchlorhydrin fort, und auf Grund von Ueberlegungen, die ich später in meiner ausführlichen Abhandlung ausgesprochen habe[5]), arbeitete ich eine Methode aus, nach welcher es mir gelang, die Structur des Isobutylenchlorhydrins festzustellen, in der Ueberzeugung, dass nach meinem erwähnten Vortrage ich auf diesem Gebiet ruhig arbeiten könnte. Im December 1899,

[1]) Dies. Journ. [2] **64**, 102.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 668.
[3]) Chem. Ztg. **1899**, S. 930. [4]) Bull. **24**, 236.
[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 1.

als ich schon die Structur des Isobutylenchlorhydrins experimentell festgestellt hatte und zur Untersuchung über die Constitution des Trimethyläthylenchlorhydrins übergegangen war, kam in St. Petersburg das Heft dieses Journals an, mit der zweiten Hälfte der Arbeit von Michael[1]): „Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie". Ich las die Arbeit im Januar 1900, und obgleich in einer Anmerkung[2]) daselbst auch angedeutet war, dass Michael eine Untersuchung über Addition von unterchloriger Säure zu Isobutylen angefangen hat, so musste ich doch aus dem Haupttexte schliessen, dass Michael mit der alten Formel des Isobutylenchlorhydrins einverstanden sei, da er z. B. Folgendes sagt: „Die anscheinende Hauptbildung von $(CH_3)_2$=CCl—CH_2OH aus Isobutylen schliesst der Vorgang nach I aus, während nach II man gerade ein solches Resultat erwarten sollte."

In der nächsten Sitzung der Russischen Physiko-Chemischen Gesellschaft vom 3./16. Februar 1900 trug ich[3]) die Arbeit über die Constitution des Isobutylenchlorhydrins in derselben Form vor, wie sie nachher als ausführliche Abhandlung[4]) gedruckt ist. Die entsprechenden Referate erschienen deutsch[5]) Anfang März 1900 und französisch[6]) im Herbst 1900. Keine von diesen meinen Arbeiten wird von Michael citirt; statt dessen erklärt er, dass er nur aus dem Referat[7]) meiner ausführlichen russischen Abhandlung, welche im Mai oder Juni dieses Jahres erschienen ist, erfahren habe, dass ich in diesem Gebiete arbeite.

Dass die Untersuchung, welche Michael beabsichtigte, schon von mir früher ausgeführt war, habe ich Michael persönlich nicht mitgetheilt, sondern dieselbe direct in russischer Sprache veröffentlicht, und zwar aus folgenden Ueberlegungen.

In der Abhandlung von Michael „Ueber einige Gesetze und deren Anwendungen etc." werden fortwährend russische Chemiker citirt, so dass es mir schien, dass die Arbeiten

---

[1]) Dies. Journ. [2] **60**, 409. Das Heft ist am 7. December 1899 abgeschlossen.

[2]) Das. S. 465.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 84. [4]) Das. **33**, 1.

[5]) Chem. Ztg. **1900**, S. 195; Zeitschr. f. angew. Chem. **1900**, S. 271.

[6]) Bull. **24**, 869. [7]) Chem. Centralbl. **72**, 995.

russischer Chemiker ihn äusserst interessiren und er mit denselben fortlaufend sehr bekannt ist. In dieser Abhandlung erwähnt er[1]) z. B. eine Arbeit Markownikow's „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen", welche nur in russischer Sprache existirt. Folglich schien Michael die Möglichkeit und das Interesse zu haben, russische Arbeiten in russischer Sprache kennen zu lernen. Aber auch abgesehen von den Arbeiten in russischer, als einer wenig zugänglichen Sprache, war meine Voraussetzung über die Unzulässigkeit der gebräuchlichen Formel des Isobutylenchlorhydrins schon vor $1^1/_2$ Jahren in französischer Sprache bekannt geworden, und das Referat meines Vortrags über die Structur des Isobutylenchlorids erschien deutsch schon 3 Monate nach der Mittheilung von Michael, dass er die Absicht habe, die Anlagerung der unterchlorigen Säure zu Isobutylen zu studiren. Folglich hatte Michael die Möglichkeit schon vor $1^1/_2$ Jahren, meine Arbeit über die Constitution des Isobutylenchlorhydrins kennen zu lernen.

Was die Methoden betrifft, welche wir unabhängig von einander angewendet hatten, Michael zur Bestätigung der Structur des Propylenchlorhydrins und ich beim Isobutylenchlorhydrin, so kann ich Folgendes beifügen.

Michael schreibt sich vollkommen die Methode zu, die Constitution der Chlorhydrine durch Abspaltung von Wasser festzustellen. Indessen hatte Henry[2]) schon 1874 auf die Dehydratation durch Phosphorsäureanhydrid hingewiesen, als eine Reaction, die den Charakter der Chlorhydrine aufklären könne. Michael benutzte diese Reaction unmittelbar zur Bestätigung der Formel des Propylenchlorhydrins. Ich meinerseits habe dieselbe Reaction beim Isobutylenchlorhydrin etwas modificirt, und zwar habe ich statt Phosphorsäureanhydrid entwässerte Oxalsäure benutzt, was $1^1/_2$ Jahre später in seiner letzten Arbeit auch Michael bei dem Isobutylenchlorhydrin thut.

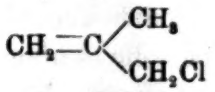
Es bleibt nur noch übrig, mein Bedauern auszusprechen, dass Michael seine ausführliche Arbeit über die Constitution des Isobutylens noch nicht veröffentlicht hat, obgleich nach

---

[1]) Dies. Journ. [2] **60**, 288. [2]) Ber. **7**, 70.

seinen Worten die Arbeit schon vor einem Jahre fertig war, da es mich sehr interessiren würde, die Resultate unserer Arbeiten zu vergleichen.

Michael's Kritik des experimentellen Theiles meiner Arbeit betrifft nur einen Punkt, aber auch dieses ist nur einem Versehen und einer unrichtigen Wiedergabe meiner ausführlichen russischen Arbeit im deutschen Referate[1]) zuzuschreiben. Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Isobutylenchlorid habe ich 78 % der theoretischen Ausbeute von dem Gemische der Chlorüre C_4H_7Cl erhalten, wie auch in den erwähnten Arbeiten in russischer und französischer Sprache gesagt ist. Diese Zahl wurde von Michael auf Grund des deutschen Referates als die Quantität des Isobutenylchlorids



in dem Gemisch der ungesättigten Chlorüre angenommen. Meinerseits denke ich, dass die Methode Michael's zur Bestimmung der relativen Mengen der ungesättigten Chlorüre im Gemisch, in der Weise wie dieselbe von ihm[2]) veröffentlicht wurde, bei weitem nicht tadellos ist. Durch einen Vorversuch ermittelte er, dass das Isocrotylchlorid mit alkoholischer Lauge kein Chlor verliert, aber aus der Arbeit ist nicht zu ersehen, ob er durch einen Vorversuch sich überzeugt hatte, dass das Isobutenylchlorid unter seinen Versuchsbedingungen das Chlor vollständig abgiebt.

Aus Allem wird wohl ein unparteiischer Leser kaum zu dem Schlusse kommen, dass ich in irgend welcher Weise den Gang meiner Arbeit ändern musste in Folge des Erscheinens der Arbeit Michael's „Ueber einige Gesetze u. s. w."

Die Feststellung der Constitution von Chlorhydrinen ist nicht das Hauptthema meiner Arbeiten, aber zur Lösung der damit verbundenen Fragen war ich genöthigt, und werde es auch wahrscheinlich noch sein, die Constitution verschiedener Chlorhydrine festzustellen, auch erscheint es mir ganz unmöglich, abzuwarten, bis solches von Michael ausgeführt sein wird: umsomehr, als in der Lösung solcher Fragen ich Michael's

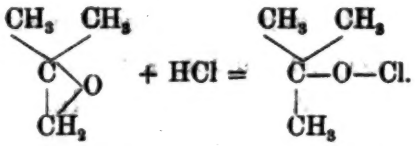
---

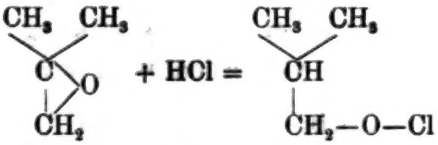
[1]) Chem. Centralbl. 72, 995.

[2]) Dies. Journ. [2] 64, 104.

Priorität nicht anerkennen kann, da dieselben schon lange der Gegenstand von Untersuchungen in russischen Laboratorien sind.

Auch kann ich in keinem Falle den Vorwurf Michael's für begründet anerkennen, dass ich die in der Wissenschaft üblichen ethischen Verpflichtungen verletzt habe. Diese ethischen Verpflichtungen achte ich ebenso hoch, wie auch Hr. Michael, weshalb ich es auch für meine Pflicht halte, ihn auf Versehen aufmerksam zu machen hinsichtlich der vor längerer Zeit veröffentlichten Resultate bezüglich meines Hauptthema. Vor 2 Jahren hatte ich[1]) eine Untersuchung veröffentlicht über die Einwirkung von Wasser auf Chlorhydrine, in welcher gesagt war, dass aus Isobutylenchlorhydrin dabei Isobuttersäurealdehyd entsteht. In seiner letzten Abhandlung beschreibt Michael die Reaction zwischen Wasser und Isobutylenchlorhydrin und citirt nicht meine eben genannte Arbeit. Ebenso erwähnt er nicht meine Arbeiten[2]) über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylenoxyd, welche vor $1^1/_2$ Jahren publicirt sind. Bei der Beschreibung seiner Versuche lässt Michael[3]) ausser Acht, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylenoxyd theoretisch nicht nach zwei Richtungen, sondern nach vier stattfinden kann. Ausser zwei isomeren Chlorhydrine können sich zwei isomere Ester der unterchlorigen Säure bilden:

I. 

II. 

Der erste dieser Ester bildet sich nach Michael's Voraussetzung durch unmittelbare Anlagerung der unterchlorigen Säure an Isobutylen und isomerisirt sich darnach als eine

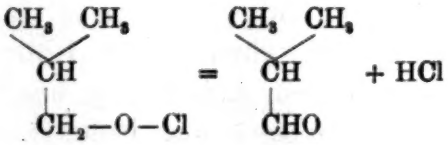
---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 668; Chem. Ztg. **1899**, S. 930; Bull. **24**, 236. In der Fachlitteratur sind schon Citate dieser meiner Arbeit vorhanden. Compt. rend. **130**, 1409.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 84; Chem. Ztg. **1900**, S. 195; Ztschr. f. angew. Ch. **1900**, 271; Bull. **24**, 873.

[3]) Dies. Journ. [2] **64**, 105.

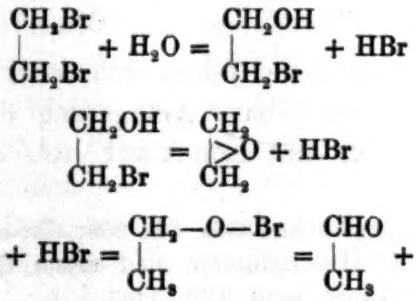
labile Verbindung zu dem entsprechenden Chlorhydrin. Meiner Ansicht nach kann die Bildung des Aldehyds aus Chlorhydrin durch die Bildung des zweiten Esters erklärt werden. Zu Gunsten dieser Auffassung kann ich die Arbeiten von Schmitt und Goldberg[1]) und von Tiesenholt[2]) anführen. Die primären Zersetzungsprodukte der unterchlorigsauren Ester des Aethylalkohols und Isoamylalkohols sind nach Schmitt und Goldberg Aldehyde und Chlorwasserstoff. Ebenso lässt sich nach Tiesenholt der Zerfall des Isobutylesters durch die Gleichung:



ausdrücken, da derselbe durch Einwirkung einer Lösung von Aetzkali in Aethylalkohol auf reinen Unterchlorigsäureisobutylester Kaliumchlorid und Isobutyraldehyd erhalten hatte. Der Isobutylester war nach Sandmeyer durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Isobutylalkohol erhalten worden, der Aldehyd abdestillirt und in Isobuttersäure übergeführt (Analysen wurden von Tiesenholt nicht zu Ende geführt).

Wenn man nun annimmt, dass der gleiche Ester sich auch nur in minimalen Mengen beim Zusammentreffen von Säuren mit organischen Oxyden bilden könne, so kann die Bildung von Aldehyden und Ketonen aus Haloïdverbindungen der Aethylenkohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Wasser, wie auch aus α-Glycolen bei der Einwirkung von Säuren durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

I.



---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 393 u. **24**, 107.

[2]) Privatmittheilung aus einer unbeendigten, ungedruckten Arbeit.

II. $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + H_2SO_4 = \begin{matrix}CH_2-O-HSO_3\\|\\CH_2OH\end{matrix} + H_2O$

$\begin{matrix}CH_2-O-HSO_3\\|\\CH_2OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\|>O\\CH_2\end{matrix} + H_2SO_4$

$\begin{matrix}CH_2\\|>O\\CH_2\end{matrix} + H_2SO_4 = \begin{matrix}CH_2-O-O-HSO_3\\|\\CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CHO\\|\\CH_3\end{matrix} + H_2SO_4.$

Diese Meinung war von mir[1]) schon vor $1^1/_2$ Jahren geäussert. Zu Gunsten dessen, dass als Zwischenprodukte bei dieser Reaction organische Oxyde auftreten, kann ich meine Arbeit[2]) anführen über die Wirkung von Wasser in Gegenwart von Bleioxyd und bei Zimmertemperatur auf Trimethyläthylenchlorhydrin und Trimethyläthylendibromid. Als erstes Reactionsprodukt bildet sich dabei nämlich Trimethyläthylenoxyd. Die Untersuchung der Bildungsreaction der Aldehyde und Ketone aus Haloïdverbindungen der Aethylenkohlenwasserstoffe und aus α-Glycolen wird von mir fortgesetzt.

Die Untersuchungen Michael's, welche die von mir bearbeiteten Fragen berühren, sind für mich von grossem Interesse, und ich finde nicht nur keine Unbequemlichkeit in dem zeitweiligen Zusammentreffen unserer Untersuchungen, sondern würde eher meinen, dass eine derartige, von verschiedenen Seiten unternommene Bearbeitung eines Gegenstandes um so eher die uns interessirenden Fragen aufzuklären im Stande ist.

St. Petersburg, Universität, 16./29. September 1901.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 86.

[2]) Das. **33**, 355.

Ueber die Bildung von Kohlenstoffringen;

von

A. Kötz und **P. Spiess.**

(Vorläufige Mittheilung.)

Zur Umwandlung einer offenen in eine geschlossene Kohlenstoffkette haben zahlreiche Dihalogenverbindungen, vor allem Dibromide der Zusammensetzung

$$(CH_2)_x\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$$

gedient. Von den Methoden seien die wichtigsten hier zusammengestellt:

1. Kohlenstoffringe werden bei der Einwirkung von Natrium auf Dibromkohlenwasserstoff gemäss der Gleichung

$$(CH_2)_x\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} = 2\,NaBr + (CH_2)_x\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$$ gebildet.

2. Kohlenstoffatome treten unter Ringbildung direct zusammen, wenn Verbindungen, wie z. B. der $\alpha_1\alpha_2$-Dibrompimelinsäureester mit Natriumäthylat behandelt werden:

$$CH_2\begin{matrix}CH_2-CHBr.COOC_2H_5\\CH_2-CHBr.COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,NaOC_2H_5 = CH_2\begin{matrix}CH_2.C.COOC_2H_5\\\|\\CH_2.C.COOC_2H_5\end{matrix}.$$

3. Zwei Kohlenstoffatome werden durch Vermittlung eines dritten mit einander verbunden bei der Einwirkung von Alkylenbromiden auf Dinatriummalonsäureester:

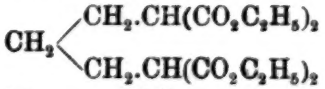
$$CH_2\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + Na_2C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} = 2\,NaBr + \begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

4. Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome findet statt bei Einwirkung von Dibromkohlenwasserstoffen auf Dinatriumalkylendimalonsäureester:

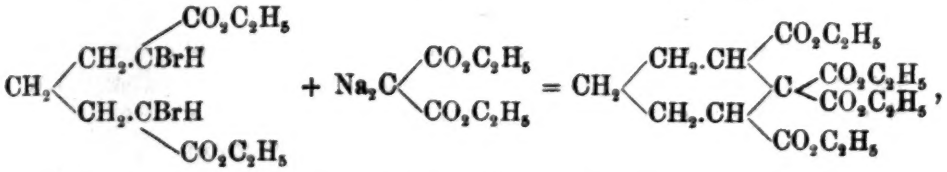
$$(CH_2)_x\begin{matrix}CNa<\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\\CNa<\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}(CH_2)_y = 2\,NaBr + (CH_2)_x\begin{matrix}C<\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\\(CH_2)_y\\C<\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\end{matrix}.$$

Mittelst der angeführten Methoden sind von **Freund, Willstätter, Perkin, Guthzeit** u. a. hauptsächlich solche Körper dargestellt worden, denen ein Kohlenstoffring mit 3, 4, 5 oder 6 Atomen zu Grunde liegt, während die Bildung von mehrgliedrigen Ringen nur in seltenen Fällen gelang. Interessant ist das Ergebniss der Beobachtungen über den Verlauf der Reactionen, die zu Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamethylenringen führen. Die Versuche zeigen nämlich, dass in vielen

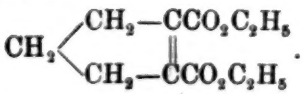
Fällen gemäss der v. Baeyer'schen Spannungstheorie die Bildung von Fünf- und Sechsringen leichter verläuft als die von Drei- und Vierringen; sie lassen aber auch erkennen, dass zuweilen ein Schluss zu Ringen mit 3—5 Kohlenstoffgliedern glatter verläuft als die Bildung des Sechsringes, und dass die Reactionen in einigen Fällen einen den Gleichungen nicht entsprechenden Verlauf nehmen können. So lassen sich Methylenbromid, Trimethylenbromid und Tetramethylenbromid nach Methode 3 in ringförmige Polymethylendicarbonsäureester überführen, während Pentamethylenbromid unter denselben Bedingungen nur Spuren des ringförmigen Hexamethylendicarbonsäureesters neben grossen Mengen des Heptantetracarbonsäureesters mit offener Kohlenstoffkette



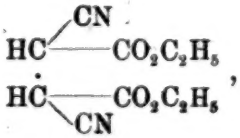
liefert. Ferner giebt $\alpha\alpha_1$-Dibrompimelinsäureester mit Dinatriummalonsäureester nicht entsprechend der Methode 3 Hexamethylentetracarbonsäureester:



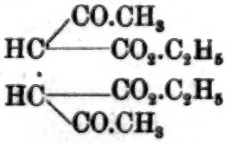
sondern es entsteht unter Austritt von Bromwasserstoff Cyclopentendicarbonsäureester:



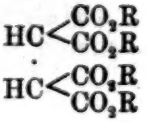
Um einen Beitrag zur Kenntniss der Bildung der verschiedenen Ringsysteme zu liefern, zogen wir neben dem s-Dicyanbernsteinsäureester



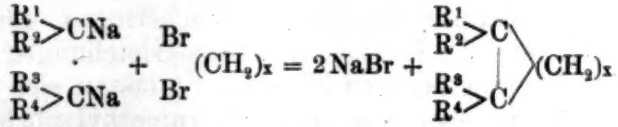
dem s-Diacetylbernsteinsäureester



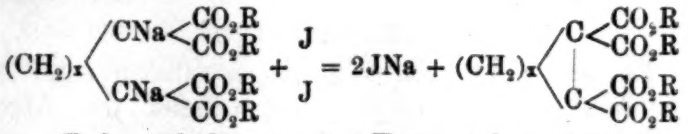
u. a. hauptsächlich den Aethantetracarbonsäurester



in den Kreis unserer Untersuchungen. Wir beabsichtigen festzustellen, ob sich die Dinatriumverbindungen der erwähnten Körper mittelst Dihalogenverbindungen gemäss des Reactionsschemas

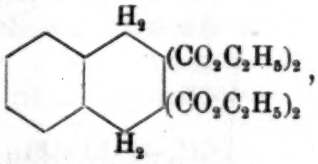


in ringförmige Gebilde mit drei und mehr Kohlenstoffatomen überführen lassen. Es sollten z. B. bei Anwendung von Aethantetracarbonsäureester hierbei ringförmige 1,1,2,2-Tetracarbonsäureester entstehen, die mit den von Perkin aus den Dinatriumsalzen der Alkylendimalonsäureester mittelst Brom oder Jod gemäss des Schemas



erhaltenen Polymethylen-1,1,2,2-Tetracarbonsäureestern identisch sind.

In dieser vorläufigen Mittheilung soll nur über die Versuche mit Aethantetracarbonsäureester berichtet werden. Zu Beginn der Untersuchung lag der Versuch v. Baeyer's[1]), der die Bildung eines Sechsringes, des Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureesters



aus o-Xylylenbromid und Dinatriumäthantetracarbonsäureester zum Gegenstand hatte, vor. Für uns galt zu entscheiden,

1. ob mittelst des Aethantetracarbonsäureesters auch Ringsysteme mit 3, 4, 5, 7 und 8 Gliedern zu gewinnen seien;
2. ob die Ringschliessung durch Verknüpfung zweier kohlenstoffhaltiger Körper, des Aethantetracarbonsäureester und der Dihalogenverbindungen, leichter oder schwerer verläuft als der intramolekulare Ringschluss aus den Dinatriumsalzen der Alkylenmalonsäureester mittelst Halogene;
3. ob die Reaction zu nicht cyclischen kohlenstoffreicheren Verbindungen führen kann.

Wir haben bisher Methylenjodid(-chlorid), Aethylenbromid(-chlorid) und Trimethylenbromid auf Aethantetracarbonsäureester einwirken lassen, und zwar haben wir den Ester, die Dihalogenwasserstoffe und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung oder in einer Suspension von Aether oder Benzol bei

[1]) Ber. 17, 449.

verschiedenen Temperaturen miteinander in Reaction gebracht. Ferner wurden Versuche zwischen der Dinatriumverbindung des Aethantetracarbonsäureester und einer Benzollösung der Dihalogenwasserstoffe angestellt. Die Versuche ergaben, dass der Aethantetracarbonsäureester mit Methylen- und Trimethylendihalogeniden zu kohlenstoffreicheren Verbindungen zusammentritt, bei der Einwirkung auf Aethylendihalogenide hingegen nicht in Reaction tritt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen erkennen, dass die Bildung von Drei- und Fünf-Ringen gelingt; nicht cyclische Abkömmlinge der Aethantetracarbonsäureester wurden nicht beobachtet; zu bemerken ist, dass die Reactionen bei Temperaturen unter 100° sehr langsam gehen und auch bei Anwendung höherer Temperaturen und geschlossener Gefässe mehrere Stunden zur Vollendung der Reaction nöthig sind. Hierdurch unterscheidet sich die Ringschliessung von dem intramolekularen Ringschluss, der nach den Angaben Perkin's u. a. sehr schnell und glatt bei niedriger Temperatur verläuft und ebenfalls von der Ringschliessung, die durch Einwirkung von Dihalogenwasserstoffen auf Dinatriummalonsäureester bewerkstelligt wird. Die nach dem Schema:

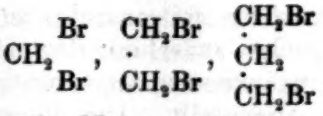
$$(CH_2)_x\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + Na_2C\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} = (CH_2)_x\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}C\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix}$$

verlaufenden Reactionen gehen nämlich schon bei Temperaturen unter 100° vor sich und sind in kurzer Zeit vollendet. Mit Hülfe des Aethantetracarbonsäureesters einen Vierring zu bilden gelang, wie bereits erwähnt, nicht. Der Grund des Gelingens der Bildung von Drei- und Fünfringen und das Ausbleiben der Reaction in dem einen Falle dürfte in dem Verhalten der Dihalogenverbindungen zu den Natriumverbindungen der bei der Reaction betheiligten Alkohole und Ester zu suchen sein. Es ist nämlich zu berücksichtigen, dass die Reaction zwischen Dihalogenwasserstoffen, Natriumalkoholat und Aethantetracarbonsäureester nicht nur gemäss der Gleichung

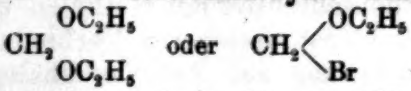
$$(CH_2)_x\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}NaC{=}(CO_2C_2H_5)_2\\\cdot\\NaC{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + xC_2H_5OH$$

$$= (CH_2)_x\begin{matrix}CH_2.C{=}(CO_2C_2H_5)_2\\\cdot\\CH_2.C{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2NaBr + xC_2H_5OH$$

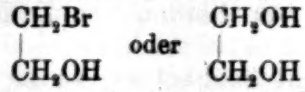
zu verlaufen braucht, sondern dass sich auch die Reactionen zwischen den (Poly)methylendihalogeniden und Natriumäthylat mehr oder weniger geltend machen können. Ebenso kann die Reaction zwischen dem Dinatriumäthantetracarbonsäureester und den Dihalogenparaffinen bei oder ohne Gegenwart von Verdünnungsmitteln wie Benzol, Aether u. a. nach anderer Richtung hin verlaufen. Die Dibromide (-chloride, -jodide)



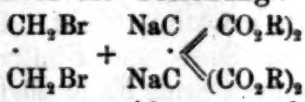
vermögen nämlich mit Natriumäthylat neben Bromnatrium Aether wie



oder bei ev. Anwesenheit geringer Mengen Wassers Glycole wie



zu bilden; ferner können sie 1 oder 2 Mol. Bromwasserstoff abspalten und in ungesättigte Bromide wie Vinylbromid $CH_2{=}CHBr$ oder in ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Acetylen übergehen. Bei Trimethylenbromid kann u. a. auch Abspaltung von Bromwasserstoff und Ersatz des zweiten Bromatomes durch den Rest $-OC_2H_5$ zu dem Vinyläther $CH_2{=}CH-CH_2OC_2H_5$ führen. Bei dem Verlauf der Reaction zwischen Aethantetracarbonsäureester, Natriumalkoholat und Dihalogenkohlenwasserstoffen in den angedeuteten Richtungen wird entweder der Aethantetracarbonsäureester vollständig regenerirt oder die Bildung nichtcyclischer Derivate derselben ermöglicht. Bei der Reaction zwischen dem Dinatriumäthantetracarbonsäureester und den (Poly)methylendihalogeniden ist die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen neben Acetylentetracarbonsäureester, wie es die Gleichung



veranschaulicht, nicht ausgeschlossen und andererseits mit dem Entstehen von Vinylbromid oder Acetylen die Rückbildung von Aethantetracarbonsäureester möglich. Selbstverständlich sind auch hier nichtcyclische Derivate in Betracht zu ziehen. Was die von uns angestellten Versuche anlangt, so ist zu erwähnen, dass wir die Bildung von Acetylentetracarbonsäureester und nichtcyclischer Abkömmlinge der Aethantetracarbonsäureester nicht beobachten konnten, und dass bei der Einwirkung von Methylendihalogeniden und Aethantetracarbonsäureester die berechneten Mengen glatt umgesetzt wurden, bei der Reaction mit Aethylendihalogeniden der Ester fast quantitativ zurückgewonnen und die Dihalogenide vollständig in andere Verbindungen, deren genaue Untersuchung noch aussteht, übergeführt wurden, und bei den Versuchen mit Trimethylenbromid neben grossen Mengen R-Pentamethylentetracarbonsäureesters Ester und Dibromid zurückgewonnen wurden. Aus diesen im experimentellen Theile näher beschriebenen Ergebnissen geht hervor, dass Methylen- und Trimethylendihalo-

genide bei Gegenwart von Aethantetracarbonsäureester und Natriumäthylat (oder Dinatriumäthantetracarbonsäureester) bei Temperaturen über 100° die durch die Gegenwart von Natrium bedingten Nebenreactionen gar nicht oder nur in geringem Maasse zeigen, während Aethylenderivate nur nach dieser Richtung hin reagiren. Eingehendere Versuche mit 1,1, 1,2, 1,3 u. s. w. Dihalogeniden mannigfachster Art sind zur Zeit im Gange und hoffen wir bald über die Ergebnisse berichten zu können.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Methylenjodid auf Aethantetracarbonsäureester.

4,3 Grm. Natrium wurden in 40 Grm. Alkohol gelöst und 30 Grm. Ester nebst 25,2 Methylenjodid hinzugefügt und 10 Stunden lang in Druckflaschen auf 130° erhitzt. Dann wurde aus der schwach alkalischen Lösung der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben und das zurückbleibende Oel abgehoben, getrocknet und im Vacuum destillirt. Bei 12 Mm. Druck destillirte fast die ganze Menge bei 155°—160° als farbloses Oel über. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,54	54,95 %
H	6,66	6,83 „ .

Mol. ber. 330, gef. 310, und es sollte der Gleichung

$$\begin{matrix} J & Na-C(CO_2C_2H_5)_2 \\ CH_2 & \cdot \\ J & Na-C(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} = 2\,NaJ + CH_2\begin{matrix} C(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ C(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

gemäss ein Trimethylentetracarbonsäureester vorliegen. Das Oel war aber auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen und daher nicht mit dem von Perkin aus Dinatriummethylendimalonsäureester $CH_2<^{CNa(CO_2C_2H_5)_2}_{CNa(CO_2C_2H_5)_2}$ und Jod erhaltenen Ester, der bei 43° schmilzt und dem Perkin die Constitution $CH_2<^{C(CO_2C_2H_5)_2}_{C(CO_2C_2H_5)_2}$ zuschreibt, identisch. Versuche, den Körper durch Verseifung und Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure in die Dicarbonsäure überzuführen, um sie mit der aus dem Perkin'schen Ester gewonnenen R-Trimethylendicarbonsäure zu vergleichen, und Versuche über das Verhalten gegen Permanganat stellt Hr. Stalmann an; dass keine Spaltung des Aethantetracarbonsäureesters und Bildung einer offenen Kohlenstoffkette mit reactionsfähigen Wasserstoffatomen eingetreten war, bewiesen die vergeblichen Versuche, mit Alkylhalogeniden Substitutionsprodukte zu bekommen.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethantetracarbonsäureester.

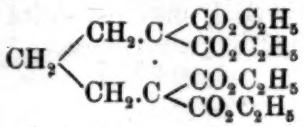
4,3 Grm. Natrium wurden in 40 Grm. Alkohol gelöst und 30 Grm. Ester und 17,7 Grm. Aethylenbromid hinzugefügt.

Trotz Anwendung der verschiedenen Temperaturen wurde der Ester immer fast quantitativ zurückgewonnen und das Aethylenbromid gänzlich zerstört. Die Versuche mit Aethylenchlorid und Dinatriumäthantetracarbonsäureester lieferten dasselbe Resultat.

Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethantetracarbonsäureester.

4,3 Grm. Natrium wurden in 40 Grm. Alkohol gelöst und 30 Grm. Ester und 18 Grm. Trimethylenbromid hinzugefügt. Das Gemisch wurde 10 Stunden lang in geschlossenen Gefässen einer Temperatur von 130° ausgesetzt. In den meisten Fällen war die alkalische Reaction verschwunden und es fanden sich nur geringe Mengen unveränderten Esters und Dibromides vor. Der Alkohol und das Trimethylenbromid wurde im Wasserdampfstrom übergetrieben, das Oel getrocknet und durch starkes Abkühlen unveränderter Aethantetracarbonsäureester zur Krystallisation gebracht. Das von den Krystallen befreite Oel wurde im Vacuum destillirt. Es ging bei 12 Mm. und 192°—195° als farbloses Oel über, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Die Analyse ergab für R-Pentamethylentetracarbonsäureester:



	Berechnet für $C_{17}H_{28}O_8$:	Gefunden:
C	56,98	56,79 %
H	7,3	7,53 „.

Unter gewöhnlichem Druck siedete das Oel bei 330° unter geringer Zersetzung. Dieser Ester war von Perkin nicht isolirt worden. Er wurde verseift und nach Abspaltung von Kohlensäure die Pentamethylendicarbonsäure isolirt und mit der von Perkin beschriebenen Pentamethylendicarbonsäure vom Schmelzp. 159° identificirt. Ausserdem wurde das Silbersalz dargestellt und analysirt und der Diäthylester gewonnen, der in seinem Siedepunkt mit Perkin's Präparat übereinstimmt.

	Berechnet für $C_7H_8O_4Ag_2$:	Gefunden:	
Ag	58,09	58,27	57,9 %.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und u. a. 1,4, 1,5, 1,6-Dibromide und Abkömmlinge der Methylen-, Aethylen- und Trimethylendihalogenide in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Vor allem sollen die cis- und trans-Ester der R-Polymethylendicarbonsäuren isolirt werden, um sie zur Bildung bicyclischer Derivate zu verwenden.

Göttingen, Universitätslaboratorium, October 1901.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXIII. Abhandlung.

8. Das Hydrazid und Azid der Propionsäure und der Isovaleriansäure;

von

Hermann Hille.[1])

Herr Geheimrath Curtius veranlasste mich, Propion- und Valeriansäurehydrazid darzustellen und dieselben in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine auf dem von ihm entdeckten Wege überzuführen. In den Kreis dieser Untersuchungen wurde auch das zuerst von Stollé studirte Verhalten[2]) der secund. sym. Hydrazine gegen wasserentziehende Mittel und Phosphorpentasulfid gezogen. Hierüber wird an besonderer Stelle später berichtet werden.

Die an beiden Säuren studirten Reactionen verliefen glatt und gaben gute Ausbeuten.

Als Ausgangsmaterial wurden die Aethylester der Propionsäure und Valeriansäure verwendet. Beim Kochen der Ester mit Hydrazinhydrat wurden Propionsäurehydrazid $CH_3CH_2CONHNH_2$ und Isopropylessigsäurehydrazid $(CH_3)_2{:}CHCH_2CONHNH_2$ erhalten. Dieselben wurden durch fractionirte Destillation gereinigt, da das Umkrystallisiren mit Schwierigkeiten verknüpft war wegen der Zerfliesslichkeit des Propionylhydrazids und der leichten Löslichkeit des Valerianylhydrazids.

---

[1]) Vgl. Hermann Hille: „Ueber das primäre und secundäre symmetrische Hydrazid der Propionsäure und Valeriansäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

[2]) Ber. 32, 797.

Die Bildung von Propionazid $CH_3CH_2CON_3$ und Isopropylessigazid $(CH_3)_2{:}CHCH_2CON_3$ durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsauren Hydrazide verlief in normaler Weise.

Das Azid der Propionsäure ist flüssig, das Azid der Valeriansäure dagegen unter 0^0 ein fester, weisser Körper, der sich in feuchtem Zustande bei Zimmertemperatur zersetzt. Die entsprechenden Säurechloride sind beide flüssig.

Beim Kochen mit Alkohol wurden die bekannten Körper Aethylurethan $C_2H_5NHCO_2C_2H_5$ [1]) und Isobutylurethan $(CH_3)_2{:}CHCH_2NHCO_2C_2H_5$ [2]) erhalten:

$$\underset{\text{Propionylazid}}{C_2H_5CON_3} + C_2H_5OH = \underset{\text{Aethylurethan}}{C_2H_5NHCOOC_2H_5} + N_2$$

$$\underset{\text{Isovalerianylazid}}{C_4H_9CON_3} + C_2H_5OH = \underset{\text{Isobutylurethan}}{C_4H_9NHCOOC_2H_5} + N_2$$

Beide Urethane sind Flüssigkeiten von angenehmem Geruche.

Mit Wasser gekocht geben die Azide

symm. Diäthylharnstoff $CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases}$ [3])

und

symm. Diisobutylharnstoff $CO\begin{cases}NHC_4H_9\\NHC_4H_9\end{cases}$ [4])

$$\underset{\text{Propionylazid}}{2C_2H_5CON_3} + H_2O = \underset{\text{symm. Diäthyl-harnstoff}}{C{=}O\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases}} + CO_2 + 2N_2$$

$$\underset{\text{Isovalerianylazid}}{2C_4H_9CON_3} + H_2O = \underset{\text{symm. Diisobutyl-harnstoff.}}{C{=}O\begin{cases}NHC_4H_9\\NHC_4H_9\end{cases}} + CO_2 + 2N_2$$

---

[1]) JB. 1854, S. 565; Dies. Journ. [2] 21, 125.
[2]) Rec. des trav. chim. Pays-Bas 14, 20.
[3]) Ann. Chem. 109, 105; das. 179, 102.
[4]) Journ. of the chem. soc. 67, 560.

Sowohl der symm. Diäthylharnstoff, als auch der symmetrische Diisobutylharnstoff sind gut krystallisirte Körper.

Bei der Hydrolyse mit Salzsäure liefern sowohl die Urethane als auch die Harnstoffe die entsprechenden bekannten salzsauren Amine, und zwar reagiren die Urethane leichter als die Harnstoffe. Salzsaures Isobutylamin und salzsaures Aethylamin wurden durch die Platinchlorid-Doppelsalze [1]) identificirt.

Zur Charakterisirung der beiden Hydrazide als primäre Basen wurden Condensationsprodukte mit Aldehyden und mit Aceton dargestellt. Die Aldehydcondensationsprodukte bilden sich leicht beim Schütteln der wässrigen Lösung des Hydrazids mit Aldehyden, die Acetonverbindungen beim Auflösen der Hydrazide in Aceton.

Symm. sec. Dipropionylhydrazin $C_2H_5CONHNHCOC_2H_5$ und

symm. sec. Divalerianylhydrazin $C_4H_9CONHNHCOC_4H_9$ wurden entweder durch Einwirkung von überschüssigem Säureester auf die primären Hydrazide gewonnen oder durch Einwirkung von Jod auf die primären Hydrazide bereitet.

Letztere Methode scheint nicht in allen Fällen anwendbar zu sein. Es gelang kaum, symm. sec. Dipropionylhydrazin auf diese Weise darzustellen. Symm. sec. Divalerianylhydrazin wurde in einer Ausbeute von kaum 30 % erhalten. Dagegen wurde Dipropionylhydrazin nach dem Verfahren von Stollé [2]) durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat gewonnen.

$$3\,(C_2H_5CO)_2O + N_2H_5.OH = C_2H_5CONHNHCOC_2H_5 + 4\,C_2H_5COOH$$

Propionsäureanhydrid — symm. Dipropionylhydrazin.

Die beste Ausbeute an symm. Dipropionylhydrazin (ca. 70 %) erhielt ich durch Erhitzen von je einem Molekül Propionylhydrazid und Propionsäureanhydrid in der Bombe auf 120°.[3])

[1]) Ber. 25, 813; JB. 1883, 34, 619.
[2]) Ber. 32, 796. [3]) Das. S. 681.

Die Umsetzung erfolgt nach der Glnichung:

$$C_2H_5CONHNH_2 + \begin{matrix} C_2H_5CO \\ C_2H_5CO \end{matrix}\!\!>\!O = C_2H_5CONHNHCOC_2H_5 + C_2H_5COOH$$

Propionyl-hydrazid	Propionsäure-anhydrid	symm. Dipropionyl-hydrazin.

Beide symm. sec. Hydrazide wurden ausserdem als Nebenprodukte bei der Gewinnung der primären Hydrazide erhalten, wohl durch Einwirkung von Ester auf zunächst gebildetes primäres Hydrazid.

Experimentelles.

Propionsäurehydrazid, $CH_3CH_2CONHNH_2$.

10 Grm. Hydrazinhydrat wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und hierzu allmählich 17 Grm. Propionsäureäthylester tropfenweise hinzugefügt. Anfangs ging die Reaction nur langsam vor sich, nach einiger Zeit aber lösten sich die zugefügten Estertropfen fast augenblicklich, wohl in Folge des schon gebildeten Alkohols, in der Flüssigkeit auf. Nachdem die gesammte Estermenge zugesetzt war, wurde noch etwa 6—8 Stunden lang gekocht.

Das Reactionsprodukt erstarrte erst nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator und wurde dann im Schwanzkolben unter vermindertem Druck fractionirt. Der Versuch, das Destillat aus heissem, wasserfreiem Chloroform durch Zusatz von wasserfreiem Aether umzukrystallisiren, wie dies für Acethydrazid von Curtius und Hofmann[1]) angegeben, bot wegen der ausserordentlich grossen Zerfliesslichkeit beim Absaugen Schwierigkeiten. Durch wiederholte fractionirte Destillation im Vacuum gelang es dann, Propionsäurehydrazid analysenrein zu erhalten.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus 40 Grm. Hydrazinhydrat und 65 Grm. Ester 45 Grm. = 80 % Ausbeute erhalten. 4,5 Grm. symm. Dipropionylhydrazid wurden als Nebenprodukt gewonnen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 524.

0,1588 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 759 Mm. 42,8 Ccm. N, entsprechend 0,0505 Grm. N.

Berechnet für $C_3H_8ON_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 31{,}82$	31,80 %.

Propionylhydrazid ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in wasserfreiem Aether. Es ist sehr hygroskopisch. Der Siedepunkt liegt bei 130° (16 Mm.), der Schmelzpunkt der exsiccatortrocknen Substanz wurde zu 40° gefunden. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte nach einigen Secunden, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Salzsaures Propionylhydrazid, $CH_3CH_2CONHNH_2, HCl$.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde das Hydrazid in trocknem Aether unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol gelöst, und in diese Lösung unter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es schied sich sofort das Chlorhydrat in Form eines weissen Krystallbreies ab. Derselbe wurde abfiltrirt, mehrere Male mit wasserfreiem Aether gewaschen und zwei Tage lang zur Entfernung überschüssiger Salzsäure über Kali im Vacuum stehen gelassen.

Die Ausbeute ist quantitativ. Der Körper schmilzt bei 150° unter Gasentwicklung. In Wasser und Alkohol ist derselbe sehr leicht löslich, unlöslich in wasserfreiem Aether.

0,1201 Grm. gaben, mit Silbernitrat aus wässriger Lösung gefällt, 0,1395 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0345 Grm. Cl.

Berechnet für $C_3H_9ON_2Cl$:	Gefunden:
$Cl = 35{,}5 = 28{,}51$	28,73 %.

Benzalpropionylhydrazid, $CH_3CH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Eine wässrige Lösung des Hydrazids wurde unter Schütteln so lange mit Benzaldehyd versetzt, bis eine Probe des Filtrats auf Zusatz von Benzaldehyd keine weitere Trübung ergab. Die Verbindung fiel hierbei als weisser, flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 115°.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt in anisotropen Tafeln, die schiefe Auslöschung zeigen.

0,1533 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 21,8 Ccm. N bei 21,5° und 755 Mm., entsprechend 0,0245 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 15{,}91$	15,98 %.

o-Oxybenzalpropionylhydrazid, $CH_3CH_2CONHN:CHC_6H_4(OH)$.

Die wässrige Lösung des Hydrazids wurde unter kräftigem Schütteln so lange mit Salicylaldehyd versetzt, bis keine Trübung mehr entststand. Das sich in weissen Flocken abscheidende Kondensationsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 184°. Krystallisirt aus Alkohol in rechtwinklig begrenzten anisotropen Prismen, die parallel der Längsrichtung auslöschen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1643 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,4 Ccm. N bei 24° und 761 Mm., entsprechend 0,02399 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 14{,}58$	14,60 %.

Acetonpropionylhydrazid, $CH_3CH_2CONHN:C(CH_3)_2$.

Das Hydrazid wurde in Aceton unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Sie wurde aus Aceton umkrystallisirt.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol und krystallisirt in anisotropen Prismen, welche sämmtlich parallel der Längsrichtung auslöschen. Schmelzp. 101°.

0,1370 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,4 Ccm. N bei 20° und 759 Mm., entsprechend 0,03016 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_{12}ON_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 21{,}88$	22,02 %.

Sym. sec. Dipropionylhydrazin, $CH_3CH_2CONHNHCOCH_2CH_3$.

5 Grm. Hydrazid wurden in Alkohol gelöst und hierzu unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 2,88 Grm.

Jod ebenfalls in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat lebhafte Gasentwicklung auf; die Jodfarbe verschwand sofort. Beim Zusatz der letzten Mengen ging die Entfärbung langsamer vor sich, doch zeigte die Lösung nach mehreren Minuten nur noch schwache Gelbfärbung. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 127° zeigten und sich als Diammoniummonojodid erwiesen. Es gelang zwar, aus der Mutterlauge durch weiteres Eindampfen Dihydrazid zu erhalten, jedoch war es ausserordentlich schwierig, dasselbe vollständig von jodwasserstoffsaurem Hydrazin zu befreien wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol und in Wasser. Die Ausbeute war sehr gering.

Nicht unbeträchtliche Mengen von Dipropionylhydrazin wurden als Nebenproduct bei der Darstellung des Monohydrazids gewonnen.

Ein Versuch, Dipropionylhydrazin durch Erhitzen von etwas mehr als 2 Mol. propionsaurem Aethyl mit 1 Mol. Hydrazinhydrat am Rückflusskühler zu erhalten, misslang. Nach 10stündigem Erhitzen hatte sich nur eine geringe Menge von sec. Hydrazid gebildet, während als Hauptprodukt Monohydrazid entstanden war. Der Misserfolg ist nur der zu niedrigen Temperatur zuzuschreiben, wie aus folgendem Versuche ersichtlich ist.

Beim Erhitzen von 2 Mol. Ester mit 1 Mol. Hydrazinhydrat im Bombenrohr bis auf 230° wurde kein sec. Hydrazid erhalten, sondern eine bei 202° (760 Mm.) unzersetzt siedende Flüssigkeit, die wohl aus Diäthylfurodiazol bestehen dürfte und nur durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus intermediär entstandenem Dipropionylhydrazid entstanden sein kann. Die Temperatur war also in diesem Falle zu hoch. Es ist aber sicher möglich, auf diesem Wege bei Innehaltung der geeigneten Temperaturgrenze das Dihydrazid als Hauptprodukt zu erhalten.

Eine verhältnissmässig gute Ausbeute an Dipropionylhydrazin (ca. 50%) erhält man auf folgendem Wege.

Drei Moleküle Propionsäureanhydrid wurden tropfenweise bei guter Kühlung zu einem Molekül Hydrazinhydrat hinzu-

gefügt, und das Gemisch am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction war erst nach 27stündigem Kochen beendet. Der Körper wurde durch fractionirte Destillation bei vermindertem Druck und Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aceton analysenrein erhalten.

Die erfolgreichste Methode zur Gewinnung von Dipropionylhydrazid ist folgende.

8,8 Grm. Propionylhydrazid wurden mit 13,0 Grm. Propionsäureanhydrid im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das krystallinisch erstarrte Reactionsgemisch in Alkohol gelöst und im Schwanzkolben der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 215° und 217° bei 25 Mm. Druck ging Dipropionylhydrazid über, welches im Mörser zerrieben, mit Aether ausgeschüttelt und aus wasserfreiem Aceton umkrystallisirt wurde.

Die Ausbeute betrug 10,0 Grm. = 69,4 %. Schmelzp. 136°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, schwer löslich in Aether. Es krystallisirt in langgestreckten, farblosen, anisotropen Täfelchen. Reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, Fehling'sche Lösung dagegen nicht. Es bildet ein Kupfersalz.

0,0788 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 24° und 758 Mm., entsprechend 0,0154 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 19{,}44$	19,58 %.

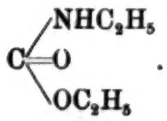
Propionylazid, $CH_3CH_2CON_3$.

12,0 Grm. salzsaures Propionylhydrazid wurden in Wasser gelöst und mit dem gleichen Vol. Aether überschichtet. Die Lösung wurde in einer Kältemischung gekühlt, und darauf eine gekühlte wässrige Lösung von 6,6 Grm. Natriumnitrit vorsichtig in kleinen Portionen hinzugefügt. Hierbei schied sich das Azid in Form kleiner Oeltröpfchen ab, welche beim Schütteln vom Aether aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und dann auf Urethan verarbeitet, da ein Trocknen der ätherischen Lösung wegen der Zersetzlichkeit des Azids sich nicht zweckmässig erwies.

Propionylazid verflüchtigt sich mit den Aetherdämpfen auf dem Wasserbade und im Exsiccator, dagegen wurde es erhalten durch Verjagen des Aethers in einem kräftigen Luftstrome als farblose Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche, welche in Spuren eingeathmet heftige Kopfschmerzen verursacht. Der Versuch, durch Verdunsten der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung des Azids dasselbe rein zu erhalten, misslang wegen der Zersetzlichkeit und der Flüchtigkeit desselben, indem keinerlei Rückstand erhalten wurde. Dass jedoch in diesem Körper das Propionylazid vorliegt, ergiebt sich aus seinen Reactionen mit Alkohol und Wasser, die zu dem betreffenden Urethan und Harnstoff führen.

Aethylurethan [1]) (aus Propionylazid),

(Aethylcarbaminsäureäthylester)



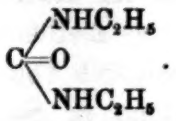
Die bei der oben angeführten Reaction erhaltene ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem, absolut wasserfreiem Alkohol vier Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Kühlung wurde so regulirt, dass der Aether allmählich verdunsten konnte, während die Alkoholdämpfe wieder condensirt wurden. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol am absteigenden Kühler abdestillirt, und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute betrug 5,0 Grm. Der Siedepunkt liegt zwischen 174° und 176°. Aethylurethan bildet eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit.

0,2144 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 25 Ccm. N bei 32° und 748 Mm., entsprechend 0,0264 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_{11}O_2N$:	Gefunden:
N = 14 = 11,97	12,31 %.

[1]) A. a. O.

Symm. Diäthylharnstoff (aus Propionylazid)[1]),



Die ätherische Lösung des Propionylazids wurde am Rückflusskühler mit 50 procent. Alkohol sechs Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Da beim Kochen mit Wasser unter Umständen die Reaction plötzlich unter Explosion eintritt, wurde verdünnter Alkohol verwendet. Nachdem die Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure aufgehört hatte, konnte die Reaction als beendet betrachtet werden. Das Reactionsprodukt wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Bei ca. 150° und 26 Mm. ging der Harnstoff über. Derselbe wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 108°.

Man findet den Schmelzpunkt von verschiedenen Autoren zwischen 107,5°—112,4° angegeben.[2])

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton. Grosse, gestreifte, anisotrope Tafeln.

0,1242 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,6 Ccm. N bei 15° und 760 Mm., entsprechend 0,0300 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_{12}ON_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 24{,}14$	24,16 %.

Salzsaures Aethylamin (aus Propionylazid)[3]), $C_2H_5NH_2$, HCl.

2,8 Grm. Aethylurethan wurden mit 4 Grm. concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 135° erhitzt. Das flüssige Reactionsprodukt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der krystallinische Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 95°—96°.

Würtz[4]) giebt den Schmelzpunkt zwischen 76°—80° an. Zerfliessliche Blätter, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in

---

[1]) A. a. O.

[2]) Limprecht, Habich, Ann. Chem. 109, 105; Zotta, das. 179, 102.

[3]) Ann. Chem. 76, 329. [4]) A. a. O.

wasserfreiem Aether. Das aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von wasserfreiem Aether abgeschiedene Salz zeigte den Schmelzp. 109°.

Salzsaures Aethylaminplatinchlorid (aus Propionylazid)[1]), $(C_2H_5NH_2, HCl)_2 + PtCl_4$.

Eine concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Aethylamins wurde mit der berechneten Menge einer wässrigen Lösung von Platinchlorid versetzt. Das Doppelsalz krystallisirte sofort in Form von goldgelben Krystallblättern aus. Dasselbe wurde zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und analysirt.

0,1934 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0746 Grm. Pt.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 194,3 = 38,92	38,57 %.

Beim Erhitzen färben sich die Krystalle mit steigender Temperatur dunkler und zersetzen sich bei ca. 210°—215° unter Schwärzung.

Isovaleriansäurehydrazid,
$(CH_3)_2CHCH_2CONHNH_2$.

10,0 Grm. Hydrazinhydrat wurden in einem Erlenmeyer Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, und hierzu allmählich 20,0 Grm. Valeriansäureäthylester hinzugefügt. Anfangs ging die Reaction nur langsam vor sich, nach einiger Zeit aber lösten sich die zugefügten Estertropfen fast augenblicklich in der Flüssigkeit auf. Nach zwölfstündigem Kochen war die Reaction beendet.

Das Reactionsprodukt erstarrte sehr schnell im Vacuumexsiccator, jedoch nicht krystallinisch, sondern lavaartig, amorph, über den Rand der Schale kriechend. Wegen der Leichtlöslichkeit in Alkohol konnte nur eine geringe Menge durch Umkrystallisiren in Form von weissen, glänzenden Schuppen erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag bei 68°.

---

[1]) A. a. O.

Die Mutterlauge wurde im Schwanzkolben bei vermindertem Druck fractionirt. Bei 133° und 15 Mm. Druck ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die krystallinisch erstarrte und den Schmelzp. 68° zeigte.

0,1628 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 757 Mm. 35 Ccm. N, entsprechend 0,0399 Grm. N.

0,1425 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2686 Grm. CO_2 und 0,1340 Grm. H_2O, entsprechend 0,0733 Grm. C und 0,0149 Grm. H.

Berechnet für $C_5H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C_5	= 60 = 51,72	51,44 %
H_{12}	= 12 = 10,34	10,45 „
N_2	= 28 = 24,14	24,51 „
O	= 16 = 13,80	13,60 „
M.	= 116 = 100,00	100,00 %.

Valerianylhydrazid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in wasserfreiem Aether. Es ist weniger hygroskopisch als Propionylhydrazid. Der Siedepunkt liegt bei 133° (15 Mm.), der Schmelzpunkt der exsiccatortrocknen Substanz bei 68°. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte schon nach einigen Secunden, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, haarförmigen, anisotropen Nadeln.

Als Nebenprodukt blieb sym. sec. Valerianylhydrazin beim Fractioniren im Kolben zurück.

Der Vorlauf enthielt noch grössere Mengen von freiem Hydrazinhydrat und Ester, und wurde deshalb einige Stunden lang im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Hydrazids blieb beim Erkalten ein fester Rückstand im Kolben, der sich ebenfalls als sym. sec. Valerianylhydrazin erwies. Beide Rückstände wurden aus Alkohol umkrystallisirt.

Salzsaures Isovalerianylhydrazid, $(CH_3)_2CHCH_2CONHNH_2$, HCl.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde das Hydrazid in trocknem Aether gelöst unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol, und in diese Lösung unter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es schied sich sofort salzsaures Valerianylhydrazid in Form eines weissen Krystallbreies ab. Derselbe wurde abgesaugt, einige Male mit trocknem Aether

gewaschen und zur Entfernung überschüssiger Salzsäure zwei Tage lang im Vacuumexsiccator über Kali stehen gelassen.

Die Ausbeute ist quantitativ. Salzsaures Valerianylhydrazid schmilzt unter Gasentwicklung bei 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; weniger hygroskopisch als salzsaures Propionylhydrazid.

0,1506 Grm., mit Silbernitrat aus wässriger Lösung gefällt, gaben 0,1448 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0358 Grm. Cl.

Berechnet für $C_5H_{12}ON_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 35,5 = 23,28	23,78 %.

Benzalisovalerianylhydrazin, $(CH_3)_2CHCH_2CONHN:CHC_6H_5$.

Die wässrige Lösung des Hydrazids wurde unter Schütteln so lange mit Benzaldehyd versetzt, bis eine Probe des Filtrats auf Zusatz eines weiteren Tropfens Benzaldehyd keine Trübung mehr gab. Das Condensationsprodukt fiel hierbei als weisser, flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 95°. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol. Es krystallisirt aus Alkohol in anisotropen Täfelchen.

0,0879 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,0 Ccm. N bei 23° und 757 Mm., entsprechend 0,0123 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
N_2 = 28 = 13,73	14,04 %.

o-Oxybenzalisovalerianylhydrazin, $(CH_3)_2CHCH_2CONHN:CHC_6H_4(OH)$.

Die wässrige Lösung des Hydrazids wurde unter kräftigem Schütteln so lange mit Salicylaldehyd versetzt, bis keine Trübung mehr entstand. Das sich in weissen Flocken abscheidende Condensationsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 112°.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in anisotropen Nädelchen, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,0874 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 28° und 753 Mm. 10,5 Ccm. N., entsprechend 0,0114 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 12{,}73$	13,06 %.

Acetonisovalerianylhydrazin, $(CH_3)_2CHCH_2CONHN:C(CH_3)_2$.

Valerianylhydrazid wurde in wasserfreiem Aceton heiss gelöst. Bei starkem Abkühlen schieden sich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aceton den Schmelzpunkt 67° zeigten.

0,1288 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 737 Mm., 21 Ccm. N, entsprechend 0,0233 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{16}ON_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 17{,}95$	18,08 %.

Acetonvalerianylhydrazin ist leicht löslich in Aceton und Alkohol und krystallisirt in undeutlich ausgebildeten, anisotropen Täfelchen.

Symm. sec. Diisovalerianylhydrazin, $(CH_3)_2CHCH_2CONHNHCOCH_2CH(CH_3)_2$.

10 Mol. (5,0 Grm.) Valerianylhydrazid wurden in Alkohol gelöst, und hierzu auf dem Wasserbade allmählich 4 Atome (2,2 Grm.) Jod in concentrirter alkoholischer Lösung hinzugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat lebhafte Gasentwicklung auf, und die Flüssigkeit entfärbte sich momentan. Beim Zusatz der letzten Mengen ging die Entfärbung langsamer vor sich, doch zeigte die Lösung nach mehreren Minuten nur noch schwache Gelbfärbung. Die sich nach dem Erkalten abscheidenden Krystalle, welche bei 175° schmolzen, waren mit Monohydrazid verunreinigt, was durch Bildung des flockigen Condensationsproduktes mit Benzaldehyd leicht nachgewiesen werden konnte.

Um den Körper vom Monohydrazid zu befreien, wurde derselbe mit kaltem Wasser verrieben, abgesaugt, so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat, mit Benzaldehyd geschüttelt, keine Trübung mehr zeigte, und dann der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

0,1126 Grm., mit CuO verbrannt, gaben 14,4 Ccm. N bei 22° und 748 Mm., entsprechend 0,01605 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 14{,}00$	14,25 %.

Symm. Divalerianylhydrazin krystallisirt aus Alkohol in langen, prismatischen, anisotropen Tafeln mit schlecht ausgebildeten Endflächen vom Schmelzpunkt 182°. Löslich in heissem Wasser, Aceton, Alkohol; unlöslich in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen; Fehling'sche Lösung wird auch beim Erwärmen nicht reducirt, vielmehr bildet sich beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Divalerianylhydrazids mit Fehling'scher Lösung ein Niederschlag, der wohl das Kupfersalz des Dihydrazids darstellen dürfte. Ausbeute ca. 26 %.

Symm. Divalerianylhydrazin wurde ausserdem bei der Darstellung von Valerianylhydrazid aus Valeriansäureester und Hydrazinhydrat als Nebenprodukt erhalten; auf 20,0 Grm. Hydrazid ca. 2,0 Grm. Dihydrazid. Das aus Aceton umkrystallisirte Produkt zeigte den Schmelzp. 182° und erwies sich auch durch seine anderen Eigenschaften als identisch mit dem aus Hydrazid und Jod dargestellten Körper.

Ein Versuch, symm. sec. Valerianylhydrazin durch Kochen von 2 Mol. Ester mit 1 Mol. Hydrazinhydrat am Rückflusskühler als Hauptprodukt zu gewinnen, gelang nicht. Als Hauptprodukt hatte sich Monohydrazid gebildet, und nur in geringer Menge war Dihydrazid entstanden. Um auf diesem Wege Dihydrazid zu gewinnen, ist es erforderlich, die Reaction bei höherer Temperatur im Bombenrohr vorzunehmen.

Isovalerianylazid, $(CH_3)_2CHCH_2CON_3$.

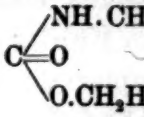
12,0 Grm. salzsaures Valerianylhydrazid wurden in Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Aether überschichtet. Zu der in einer Kältemischung gekühlten Lösung wurden 5,4 Grm. Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt. Hierbei wurde das Azid in Form eines festen, farblosen Körpers ausgeschieden, der beim Schütteln vom Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter getrennt, mit wenig Wasser gewaschen und durch Kochen mit Alkohol auf Urethan verarbeitet.

Valerianylazid ist fest, krystallisirt, von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche, jedoch nur unter 0° haltbar. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und

Aether. In ätherischer Lösung ist der Körper beständiger als die niederen Homologen. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung tritt stürmische, andauernde Gasentwicklung ein.

Isobutylurethan (aus Isovalerianylazid),[1])

(Isobutylcarbaminsäureäthylester)



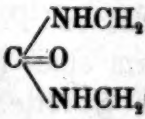
Die bei obiger Reaction erhaltene ätherische Lösung von Valerianylazid wurde mit überschüssigem, über Kalk destillirtem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Schon beim gelinden Erwärmen trat Gasentwicklung auf, die beim stärkeren Erhitzen äusserst lebhaft wurde. Die Kühlung wurde so regulirt, dass der Aether allmählich verdampfte. Nach Beendigung der Reaction wurde die Hauptmenge des Alkohols am absteigenden Kühler abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Die bei 99° und 19 Mm. Druck übergehende Flüssigkeit ergab bei der Analyse den auf Butylurethan stimmenden Stickstoffgehalt.

0,1810 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 748 Mm 15,8 Ccm. N, entsprechend 0,0177 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N = 14 = 9,65	9,77 %.

Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch nach Aepfeln. Siedep. 99° bei 19 Mm. Van Erp[2]) giebt den Siedep. 100° bei 15 Mm. an.

Symm. Diisobutylharnstoff (aus Isovalerianylazid)[3]),



Die ätherische Lösung von Valerianylazid wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 6 Stunden lang mit überschüssigem, 50procent. Alkohol gekocht. Nach Beendigung

[1]) A. a. O.
[2]) Rec. des trav. chim. Pays-Bas 14, 18.
[3]) A. a. O.

der ruhig verlaufenden Reaction wurde die Hauptmenge des überschüssigen Alkohols und Wassers am absteigenden Kühler abdestillirt. Hierbei schied sich auf der Oberfläche ein gelbes Oel ab, welches beim Trennen im Scheidetrichter krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 128°.[1]) Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

0,1233 Grm., mit CuO verbrannt, gaben bei 17° und 758 Mm. 17,4 Ccm. N, entsprechend 0,0201 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{20}ON_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 16{,}28$	16,34 %.

Salzsaures Isobutylamin (aus Isovalerianazid), $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$, HCl.[2])

Isobutylurethan wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr eingeschlossen und 7 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das flüssige Reactionsprodukt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, und das Chlorhydrat durch Zusatz von wasserfreiem Aether ausgefällt. Das Salz schied sich in feinen, weissen Schuppen ab. Dieselben wurden abgesaugt und mehrfach mit trocknem Aether gewaschen.

0,1022 Grm. der Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 17° und 756 Mm. 10 Ccm. N, entsprechend 0,01154 Grm. N.

Berechnet für $C_4H_{12}NCl$:	Gefunden:
$N = 14 = 12{,}79$	11,30 %.

Das Salz war nach der Analyse noch nicht ganz rein. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen.

Salzsaures Isobutylaminplatinchlorid (aus Isovalerianazid), $(C_4H_9NH_2, HCl)_2 + PtCl_4$.[3])

Eine concentrirte wässrige Lösung des so erhaltenen salzsauren Butylamins wurde mit der berechneten Menge einer wässrigen Lösung von Platinchlorid versetzt. Das sich aus-

[1]) Dixon fand 135°—136°.
[2]) Ann. Chem. **162**, 24. [3]) A. a. O.

scheidende Doppelsalz wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Grosse, goldgelbe, rechtwinklig begrenzte Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Die Krystalle zersetzen sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 210°.

0,0548 Grm., mit CuO verbrannt, gaben bei 15,5° und 760 Mm. 2,8 Ccm. N, entsprechend 0,003272 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_{24}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 5{,}05$	5,97 %.

Abgeschlossen Heidelberg, Februar 1900.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXIV. Abhandlung.

9. Das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure;

von

F. H. Dellschaft.[1])

Herr Geheimrath Curtius veranlasste mich, das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure darzustellen und näher zu untersuchen. Diese Arbeit sollte der erste Versuch sein, der in dieser Richtung mit einer höheren Fettsäure gemacht wurde und schien deshalb Interesse zu bieten. Aus den nachstehenden Zeilen geht hervor, dass auch in diesem Fall alle Reactionen äusserst glatt verliefen und ausgezeichnete Ausbeuten an krystallisirten Verbindungen lieferten. Die erhaltenen Derivate der Palmitinsäure behielten alle die Eigenschaften einer hochmolekularen Fettsäure. Sie fühlten sich fettig an, bildeten keine grossen Krystalle, hatten keinen hohen Schmelzpunkt und waren sämmtlich in Wasser unlöslich.

Die Esterificirung der Palmitinsäure[2]) wurde in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff bewirkt und lieferte quantitative Ausbeuten. Durch mehrstündiges Kochen des Aethylesters mit einem Ueberschuss von Hydrazinhydrat wurde in guter Ausbeute das schön krystallisirende Palmitinsäurehydrazid $C_{15}H_{31}CONHNH_2$ dargestellt.

Durch die Einwirkung von rothen Stickgasen auf einen wässrigen Brei des salzsauren Palmitinsäurehydrazids erhielt

---

[1]) Vgl. F. H. Dellschaft: „Ueber das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900; Druck von J. Hörning."

[2]) J. B. 1853, S. 447.

ich leicht, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln zu gebrauchen, stets 87 % Palmitinazid, $C_{15}H_{31}CON_3$. Dieses, der Peter Griess'schen Diazotirungsmethode analoge Verfahren ist bisher noch nicht zur Darstellung von Aziden angewandt worden:

$$\underset{\text{Palmitinsäurehydrazid}}{C_{15}H_{31}CONHNH_2} + NOOH = \underset{\text{Palmitylazid.}}{C_{35}H_{31}CON_3} + 2H_2O$$

Man kann Palmitinsäureazid auch nach den gewöhnlichen Methoden aus dem Hydrazid oder dessen Chlorhydrat mit Nitritlösung bereiten, doch stellt die Schwerlöslichkeit der Verbindungen diesen Reactionen Schwierigkeiten entgegen. Das Azid wurde aus Aether krystallinisch erhalten.

Dass die Azidgruppe durch das Vorhandensein der langen Kohlenstoffkette nicht ihre Reactionsfähigkeit einbüsste, wurde durch die Einwirkung von Ammoniak und Anilin bewiesen. Bei gewöhnlicher Temperatur und in ätherischer Lösung konnte ich so Palmitinsäureamid, $C_{15}H_{31}CONH_2$, und Palmitinsäureanilid, $C_{15}H_{31}CONHC_6H_5$, darstellen.

Palmitinsäureazid lieferte beim Kochen mit absolutem Alkohol das krystallisirende Pentadekylurethan[1]), $C_{15}H_{31}NH.CO_2C_2H_5$.

Durch Kochen mit Wasser erhält man aus Palmitylazid den sich in Pulverform ausscheidenden Dipentadekylharnstoff[2]),

$$CO\begin{matrix}NHC_{15}H_{31}\\NHC_{15}H_{31}\end{matrix}.$$

Urethan und Harnstoff lieferten beide bei der Hydrolyse mit concentrirten Mineralsäuren das salzsaure n-Pentadekylamin, $C_{15}H_{31}NH_2$.[3]) Während sich nach zweistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100° das Urethan schon spaltet, bedarf der Harnstoff weit höherer Temperatur und längerer Zeit, um dieselbe Spannung zu erleiden.

Zur Darstellung des freien n-Pentadekylamins werden Urethan oder Harnstoff am besten mit der 3—4fachen Menge gelöschten Kalkes[4]) gemischt und destillirt.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 41.
[2]) Das. S. 28.
[3]) Ber. 30, I, 901. [4]) Das. S. 900.

Es wurde die Beobachtung gemacht, dass durch Erhitzen des Palmitylazids in einer Lösung von Benzaldehyd ein Körper[1]) entstand, der in allen seinen Eigenschaften mit dem Harnstoff übereinstimmte. Auch lieferte er durch Destillation mit gelöschtem Kalk eine Substanz, welche mit dem n-Pentadekylamin vollständig identisch war. Es wurden die Platinchloriddoppelsalze von beiden Körpern dargestellt und analysirt mit übereinstimmenden Resultaten. Die Base erwies sich als identisch mit der von Jeffreys[2]) dargestellten. Aus dem freien Amin wurde wieder das salzsaure und das Platinchloriddoppelsalz dargestellt und analysirt; ebenfalls wurden mit Quecksilberchlorid und Cadmiumchlorid schwerlösliche Doppelverbindungen erhalten.

Um Palmitinsäurehydrazid als primäres Hydrazid zu charakterisiren, wurden einige Condensationsprodukte desselben mit Aldehyden und Ketonen dargestellt. Die Körper bildeten sich äusserst leicht und zeigten sich, mit Ausnahme der Acetonverbindung, beständig.

Es wurde weiter die Einwirkung von Acetanhydrid und Benzoylchlorid auf Palmitinhydrazid untersucht; es gelang nicht, mehr wie einen Acetyl- oder Benzoylrest in das Palmitinhydrazidmolekül einzuführen. Es wurde so Acetylpalmitylhydrazin $C_{15}H_{31}CONHNHCOCH_3$ und Benzoylpalmitylhydrazin $C_{15}H_{31}CONHNHCOC_6H_5$ dargestellt.

Sämmtliche Condensationsprodukte waren krystallisirt. Das symm. Di-Palmitylhydrazin, $C_{15}H_{31}CONHNHCOC_{15}H_{31}$, wurde durch Einwirkung von Jod auf die Lösung des Säurehydrazids unter Abspaltung von Stickstoff erhalten. Nach meinen Erfahrungen erhielt ich die beste Ausbeute im Sinne folgenden Schemas:

$$2\,C_{15}H_{31}CONHNH_2 + 2\,J_2 = C_{15}H_{31}CONHNHCOC_{15}H_{31} + 4\,HJ + N_2$$

Hydrazid — symm. sec. Palmitylhydrazid.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 270.
[2]) A. a. O.

Experimentelles.

Palmitinsäureäthylester, $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$.

Da sich in der Litteratur keine genauere Beschreibung für die Darstellung von Palmitinester[1]) findet, folgt dieselbe hier nach meinen Erfahrungen.

100 Grm. Palmitinsäure vom Schmelzp. 62° wurden in einem weithalsigen Kolben von 500 Ccm. Inhalt in 300 Ccm. absolutem Alkohol gelöst. Der Kolben ist mit Rückflusskühler und einem Einleitungsrohr, welches auf den Boden des Gefässes reicht, versehen. Während der Alkohol auf dem Wasserbade siedet, leitet man einen lebhaften Strom von Chlorwasserstoff durch das Einleitungsrohr in die Lösung. Sobald der Alkohol gesättigt war, schied sich der gebildete Ester als Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die Reaction dauert $^3/_4$ Stunden. Sie gelingt auch bei Anwendung von Alkohol von 96 %, dann sind aber 2—3 Stunden nöthig, um die Esterbildung zu Ende zu führen. Sobald die Oelschicht sich nicht mehr vergrössert, giesst man das heisse Reactionsgemisch in eine Porzellanschale und lässt an einem kühlen Orte erstarren. Den fettigen Esterkuchen bringt man in eine mit heissem Wasser gefüllte Schale und rührt die geschmolzene Masse um. Die Salzsäure und der Alkohol des unreinen Esters werden dadurch entfernt. Nach dem Erkalten ist der auf dem Wasser schwimmende erstarrte Ester direct für die Hydraziddarstellung verwendbar. Die Ausbeute an mit Fliesspapier abgepresstem Rohprodukt war durch eingeschlossenes Wasser stets etwas höher wie berechnet.

Angewandt 100 Grm. Palmitinsäure.

Ausbeute.	
Theoretisch	Praktisch
111 Grm.	115 Grm.

Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lag der Schmelzpunkt des reinen Esters bei 24°.[2])

Palmitinsäurehydrazid, $C_{15}H_{31}CONHNH_2$.

20 Grm. Hydrazinhydrat, Siedep. 117,5—119°, wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 300 Ccm. Inhalt mit

[1]) J. B. 1853, S. 447. [2]) Das.

eingeschliffenem Rückflussrohr zum gelinden Sieden erhitzt und hierzu allmählich während 2 Stunden kleine Stückchen festen Palmitinsäureesters hinzugefügt: im Ganzen 70 Grm. Die Reaction beginnt fast sofort und giebt sich durch energisches Aufschäumen zu erkennen, indem der sich bildende Alkohol in Berührung mit dem siedenden Hydrat sofort vergast. Nachdem das Gemenge im Ganzen 16 Stunden lang gekocht hat, lässt man erstarren. Die Flüssigkeit krystallisirt sehr schnell zu einer weissen strahligen Masse, ein Gemisch von Hydrazid, Ester und Hydrazinhydrat. Am Rückflussrohr war kein Kühler angebracht, und das Sieden des Gemenges wurde so geleitet, dass der entstehende Alkohol sich eben oben verflüchtigen konnte. Die Anwesenheit von Alkohol beeinträchtigt die Ausbeute an Hydrazid bedeutend, jedenfalls verlangsamt sie die Reaction in hohem Maasse. Die erstarrte Masse ist kaum noch von dem unverbrauchten Hydrazinhydrat filtrirbar. Deshalb empfiehlt es sich, die heisse Flüssigkeit in wenig siedenden Alkohol zu giessen, und die Lösung oberhalb 20° krystallisiren zu lassen, damit sich nicht unangegriffener Ester mit dem Hydrazid ausscheidet. Man destillirt von dem Filtrat den Alkohol langsam ab, damit kein Hydrazinhydrat dabei übergeht. Der Rückstand wurde dann weitere zehn Stunden lang gekocht und dieselbe Operation wiederholt. Das einmal aus Alkohol krystallisirte Hydrazid hatte den Schmelzpunkt von 109°. Das zum zweiten Mal daraus krystallisirte war ganz rein und zeigte den Schmelzp. 111°. Die erste Operation ergab 49 Grm. Hydrazid, die zweite 13 Grm. Aus 70 Grm. Ester erhält man also 62 Grm. Hydrazid = 93 % der Theorie.

0,3206 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 760 Mm. 28,2 Ccm. N, entsprechend 0,0335 Grm. N.

0,1330 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3463 Grm. CO_2 und 0,1504 Grm. H_2O, entsprechend 0,0944 Grm. C und 0,0167 Grm. H.

Berechnet für $C_{16}H_{34}ON_2$:			Gefunden:
C_{16}	= 192	= 71,11	70,98 %
H_{34}	= 34	= 12,59	12,57 „
N_2	= 28	= 10,37	10,44 „
O	= 16	= 5,93	6,01 „.
	270	100,00	100,00 %.

Palmitinhydrazid krystallisirt aus alkoholischer Lösung in kleinen, flachen Nädelchen, radialstrahlig wachsend. Auf dem Filter drücken sie sich zusammen zu einem schuppigen, silberglänzenden, sich fettig anfühlenden Körper vom Schmelzp. 111°. In kaltem Alkohol ist es wenig löslich, aber sehr leicht in heissem; letzterer bildet das Krystallisationsmittel. In Aether ist es nur in der Wärme wenig löslich. Gegen Benzol verhält es sich wie gegen Alkohol. In Chloroform ist es schon in der Kälte äusserst leicht löslich; ebenso in Benzaldehyd oder Aceton. In Wasser ist Palmitinhydrazid vollständig unlöslich. Es wird durch concentrirte Säuren und Alkalien leicht in seine Componenten gespalten. Die alkoholische Lösung des Hydrazids giebt schon in der Kälte mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

Salzsaures Palmitylhydrazid, $C_{15}H_{31}CONHNH_2$, HCl.

Das Hydrazid wurde in siedendem Aether gelöst, und zu dieser Lösung mit Salzsäuregas gesättigter Aether allmählich hinzugefügt. Sofort scheidet sich das salzsaure Salz in winzigen, wie Mehl aussehenden Kryställchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und zur Beseitigung der Salzsäure einen Tag lang über Kali stehen gelassen. Dasselbe Chlorhydrat lässt sich auch darstellen, indem man Palmitylhydrazid in einem Mörser mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei verreibt und das Gemisch einige Tage im Vacuum über Kali und Schwefelsäure stehen lässt. Da diese letztere Methode ziemlich Zeit in Anspruch nimmt, ist die erstere vorzuziehen, obgleich sie grössere Mengen Aether erfordert. Versucht man das salzsaure Salz in alkoholischer Lösung zu erhalten, wird stets ein Theil des Hydrazids in Ester zurückverwandelt. Salzsaures Palmitylhydrazid ist in Alkohol leicht löslich und röthet feuchtes Lackmuspapier. Es ist in Aether unlöslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in winzig kleinen Nädelchen, die sich auf dem Filter zu dünnen Häutchen oder silberglänzenden Schuppen zusammendrücken. In heissem Wasser ist es sehr wenig löslich. Bei sehr langsamem Erhitzen schmilzt der Körper bei 143°, bei schnellem Erhitzen bei 138°. Er kann auf 160° erhitzt werden, ohne dass er Zersetzung erleidet.

0,3721 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ aus alkoholischer salpetersäurehaltiger Lösung gefällt, 0,1710 Grm. AgCl, entsprechend 0,0423 Grm. Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{35}N_2OCl$:	Gefunden:
Cl = 35,5 = 11,58	11,37 %.

Benzalpalmitylhydrazid, $C_{15}H_{31}CONHN:CHC_6H_5$.

In alkoholischer Lösung wurde das Hydrazid mit der berechneten Menge Benzaldehyd kurze Zeit erwärmt und die Flüssigkeit darauf mit etwas Wasser verdünnt, da die Benzaldehydverbindung in Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie schied sich in radial strahlig wachsenden Klümpchen aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 78°. Benzalpalmitylhydrazid fühlt sich fettig an und krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nädelchen, welche in Wasser nicht, leicht dagegen in Aether oder Benzol löslich sind.

I. 0,1731 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 12,5 Ccm. N bei 19,5° und 748 Mm., entsprechend 0,01407 Grm. N.

0,1403 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3958 Grm. CO_2 und 0,1323 Grm. H_2O, entsprechend 0,10795 Grm. C und 0,0147 Grm. H.

II. 0,2890 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 27,8 Ccm N bei 20° und 760 Mm., entsprechend 0,0318 Grm. N.

Berechnet für $C_{23}H_{38}ON_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{23} = 276 =	77,10	76,94	—
H_{38} = 38 =	10,61	10,48	—
N_2 = 28 =	7,82	8,13	8,17 %
O = 16 =	4,47	4,45	—
358 =	100,00	100,00 %.	

o-Oxybenzalpalmitylhydrazid, $C_{15}H_{31}CONHN:CHC_6H_4(OH)$.

Das Hydrazid wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Salicylaldehyd kurze Zeit erwärmt, darauf mit etwas Wasser verdünnt. Es scheidet sich, ähnlich der Benzaldehydverbindung, in weissen, radialstrahligen Schwämmchen aus. Die Verbindung wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 104°. Der Körper fühlt sich fettig an und zeigt erst unter dem Mikroskop, dass er krystallisirt ist. o-Oxybenzalpalmitylhydrazid ist in Wasser

unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether, Benzol und im Ueberschuss von Salicylaldehyd.

0,2282 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,1 Ccm. N bei 26° und 756 Mm., entsprechend 0,0178 Grm. N.

Berechnet für $C_{23}H_{38}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7{,}49$	7,80 %.

Acetessigesterpalmitylhydrazid,

$$C_{15}H_{31}CONHN:C\begin{matrix}CH_3\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Das Hydrazid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Acetessigester versetzt und kurze Zeit erwärmt. Die entstandene Verbindung setzte sich bei dem Erkalten in weissen Schwämmchen auf dem Boden des Gefässes ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Acetessigesterpalmitylhydrazid krystallisirt aus Alkohol in winzigen Nädelchen, die sich zu fettigen Klümpchen vereinigen. In Wasser ist der Körper unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether und im Ueberschuss von Acetessigester. Er lässt sich auch darstellen, indem man das Hydrazid in überschüssigem Acetessigester löst und die Lösung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem offenen Kolben stehen lässt. Die Flüssigkeit wird dabei dunkelroth, und die beim Erkalten ausgeschiedene Verbindung hat noch nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine blassrosa Farbe, die jedoch nach kurzem Kochen mit Thierkohle leicht entfernt werden kann. Nach beiden Methoden erhält man denselben Körper. Bei 79° fällt er zu einer weichen Masse zusammen und wird gelblich, bei 122° schmilzt er klar.

0,2414 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,4 Ccm. N bei 25° und 757 Mm., entsprechend 0,0182 Grm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7{,}33$	7,55 %.

Acetonpalmitylhydrazid, $C_{15}H_{31}CONHN:C(CH_3)_2$.

Diesen Körper kann man erhalten, indem man das Hydrazid in wenig überschüssigem, wasserfreiem Aceton unter

Erwärmen löst. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer fettigen, krystallinischen Masse. Dieselbe wird dann auf einen Thonteller gestrichen und im Vacuum eine Nacht stehen gelassen. In absolutem Alkohol ist die Verbindung äusserst leicht löslich. Durch Kochen mit verdünntem Alkohol tritt bereits Hydrolyse ein. Es krystallisirt ein Gemisch der Acetonverbindung mit Hydrazid aus. Noch leichter zersetzt sich die Verbindung bei der Berührung mit Wasser, und ist deshalb bei deren Darstellung Anwesenheit von Wasser vorsichtig zu vermeiden. Acetonpalmitylhydrazid krystallisirt in farblosen, mikrokrystallinen Nädelchen vom Schmelzp. 71°, welche in Aether leicht löslich sind.

I. 0,2190 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,3 Ccm. N bei 26° und 756 Mm., entsprechend 0,0202 Grm. N.

II. 0,3385 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,3 Ccm. N bei 28° und 758 Mm., entsprechend 0,0321 Grm. N.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{19}H_{38}N_2O$:	I.	II.
$N_2 = 28 = 9{,}03$	9,23	9,48 %.

Acetylpalmitylhydrazin, $C_{15}H_{31}CONHNH.COCH_3$.

Das Hydrazid wurde in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, 5 Minuten lang gekocht und darauf auf dem Wasserbad zum Trocknen eingedampft. Das Produkt wurde aus Alkohol in winzig kleinen Nädelchen, die sich zu Kügelchen aggregiren, erhalten. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

0,1516 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,2 Ccm. N bei 32° und 759 Mm., entsprechend 0,0141 Grm. N.

Berechnet für $C_{18}H_{36}N_2O_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 8{,}97$	9,31 %.

Benzoylpalmitylhydrazin, $C_{15}H_{31}CONHNH.COC_6H_5$.

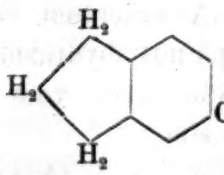
Auf dem Wasserbad wurde die Mischung von Hydrazid mit der berechneten Menge Benzoylchlorid eine Stunde lang erwärmt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Produkt in winzig kleinen Nädelchen, die nur unter dem Mikroskop wahrnehmbar sind, erhalten. Die Verbindung

ist in Alkohol und Aether löslich, fühlt sich fettig an, wird bei 100° weich und schmilzt bei 108°.

0,1470 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10 Ccm. N bei 27° und 758 Mm., entsprechend 0,0110 Grm. N.

Berechnet für $C_{28}H_{38}N_2O_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7{,}49$	7,48 %.

Hydrindylpalmitylhydrazid,



Berechnete Mengen von Hydrindylaldehyd[1]) und Palmitylhydrazid wurden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisirt das Produkt in weissen feinen Nadeln, die sich fettig anfühlen und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 86° schmelzen. In Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. In Aether löslich.

0,1368 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,3 Ccm. N bei 31° und 753 Mm., entsprechend 0,0099 Grm. N.

Berechnet für $C_{26}H_{42}N_2O$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7{,}04$ %	7,24 %.

Symmetrisches secundäres Palmitylhydrazin,

$$C_{15}H_{31}CONHNHCOC_{15}H_{31}.$$

20 Grm. Palmitylhydrazid wurden in 120 Ccm. Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade allmählich mit einer Lösung von 3,8 Grm. Jod in wenig Alkohol versetzt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat Gasentwicklung auf, und die Lösung entfärbte sich allmählich, behielt aber beim Hinzufügen der letzten Portionen immer einen Stich ins Gelbliche. Nachdem man etwa die Hälfte des Jodes in die Lösung gebracht hat, scheidet sich das Dihydrazid aus, bei jedem weiteren Zusatz von Jod seine Menge vermehrend. Es wurden

[1]) Durch gütige Vermittlung von Herrn Eggers im hiesigen Laboratorium erhalten.

mittlerweile 500 Ccm. Wasser in einem Kolben von $1^1/_2$ bis 2 Liter Inhalt zum Sieden gebracht und eine Lösung von 12,2 Grm. Jod in wenig Alkohol bereitet. Die beschriebene Lösung von 20 Grm. Hydrazid mit 3,8 Grm. Jod schüttelt man gut durcheinander und setzt davon dem siedenden Wasser kleine Portionen hinzu. Unter Aufschäumen entfärbt sich die gelbliche Flüssigkeit, bis auf weiteren Zusatz der Jodlösung bleibende Braunfärbung eintritt. Man vollführt beide Operationen abwechselnd unter gutem Umrühren und bei Siedehitze, bis Hydrazid- und Jodlösungen dem Wasser zugesetzt worden sind. Nach Beendigung der Reaction hat die Flüssigkeit und das oben aufschwimmende rohe Dihydrazid gewöhnlich noch eine gelbliche Farbe. Das Dihydrazid ist durch den entwickelten Stickstoff aufgebläht und lässt sich schwer unmittelbar filtriren. Es empfiehlt sich deshalb, dasselbe abzuschöpfen, mit reinem Wasser umzurühren und stehen zu lassen. Dann erst saugt man auf dem Filter vorsichtig ab. Um 10 Grm. Palmitinsäuredihydrazid zu lösen, ist ein Liter kochender Alkohol nothwendig, die Flüssigkeit ist heiss zu filtriren, sonst scheidet sich das Dihydrazid schon auf dem Filter aus. Beim Erkalten der Lösung erscheint es zunächst wolkenförmig. Die Masse drückt sich auf dem Filter zu einem glänzenden, sich fettig anfühlenden, biegsamen Kuchen zusammen. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man die Substanz rein vom Schmelzp. 147°. Man kann auch den grossen Verbrauch von Alkohol umgehen, indem man das Rohprodukt zweimal mit wenig Alkohol auskocht; dabei löst sich eine unwesentliche Menge des Dihydrazids auf, und die Verunreinigungen, welche alle in Alkohol leicht löslich sind, werden entfernt. Das auf diese Weise gereinigte Produkt hatte den Schmelzp. 144° und wurde als Ausgangsprodukt für später zu beschreibende Verbindungen angewandt. Die Ausbeute schwankte zwischen 80 % und 85 %.

Dieses Dihydrazid wurde auch als Nebenprodukt erhalten, indem bei Zimmertemperatur eine Lösung von Hydrazid in Chloroform mit Ueberschuss von Eisessig und Natriumnitrit behandelt wurde. Ausbeute nur 33 %.

Dipalmitylhydrazid krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Nädelchen. Es ist unlöslich in Wasser und

Aether, wenig löslich in Benzaldehyd und Ligroïn. In heissem Benzol ist es leicht löslich, noch mehr in Chloroform. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es erst nach längerem Kochen eine Reduction. Durch Natronlauge wird es nach dreistündigem Kochen nicht gespalten, aber gelöst unter Bildung seines Natriumsalzes. Aus dessen Lösung fällen Säuren das Dihydrazid wieder aus. Durch verdünnte Schwefelsäure wird Palmityldihydrazid nach dreistündigem Kochen nicht gespalten. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht auf.

0,1229 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,25 Ccm. N bei 19° und 749 Mm., entsprechend 0,00708 Grm. N.

0,1325 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1516 Grm. H_2O und 0,3659 Grm. CO_2, entsprechend 0,01684 Grm. H und 0,0998 Grm. C.

Berechnet für $C_{32}H_{64}N_2O_2$:			Gefunden:
C_{32}	= 384 =	75,59	75,33 %
H_{64}	= 64 =	12,60	12,71 „
N_2	= 28 =	5,51	5,75 „
O_2	= 32 =	6,30	6,21 „
	508 =	100,00	100,00 %.

Palmitylazid, $C_{15}H_{31}CO.N_3$.

I. Darstellung aus salzsaurem Hydrazid mittelst salpetriger Säure.

Es empfiehlt sich, das Chlorhydrat, nicht das freie Hydrazid zu benutzen, erstens, weil dessen Beschaffenheit es erlaubt, sich mit Wasser zu einem innigen Brei verreiben zu lassen, denn davon hängt eine gute Ausbeute an Azid ab, und zweitens, weil es ein wenig wasserlöslich ist und dadurch die Reaction beschleunigt wird. 25 Grm. salzsauren Hydrazids wurden mit wenig Wasser zu einem dicken Brei in einem Mörser verrieben. Die Masse wurde nun auf die inneren Wandungen eines Becherglases gestrichen, und ein langsamer Strom von rothen Gasen, aus Salpetersäure und Arsenik, darauf geleitet. Die Temperatur lässt man 30° bei diesem Versuche nicht überschreiten, obwohl bei einigen Versuchen bisweilen dieselbe bis auf 50° stieg und die Ausbeute nicht besonders zu leiden schien. Die Temperatur wurde durch Eintauchen des Becherglases in kaltes Wasser regulirt. Den Brei rührt man öfters um und vertheilt ihn gut auf die Wandungen des Gefässes,

um den Gasen eine weitere Angriffsfläche zu bieten. Der Brei wird allmählich in eine fettige Masse verwandelt, die sich von dem Wasser trennt und auf dessen Oberfläche schwimmt. Sobald dies geschehen ist, ist die Azidbildung beendet. Das feste Azid wurde nun wiederholt mit schwacher Sodalösung digerirt und geschüttelt, und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen. Die Masse wird nunmehr mit wenig Aether geschüttelt, wodurch dieselbe nahezu vollständig in Lösung gehen muss. Nach dem Abdestilliren des Aethers unter vermindertem Druck bleibt das Azid als krystallinische fette Masse von eigenthümlichem Geruch zurück. Palmitylazid beginnt bei etwa 60° sich zu zersetzen. Es verpufft in der Bunsenflamme, ist aber weder durch Schlag noch Reibung zur Explosion zu bringen. Es ist äusserst leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 49°.

Aus 25 Grm. salzsaurem Hydrazid erhält man 20 Grm. Azid = 87 % der Theorie. Mehrere Versuche unter Anwendung von 5 Grm. Chlorhydrat gaben jedesmal 4 Grm. Azid.

0,2930 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,5 Ccm. N bei 25° und 757 Mm., entsprechend 0,03722 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{31}N_3O$:	Gefunden:
$N_3 = 42 = 14{,}95$	12,70 %.

II. Darstellung aus freiem Hydrazid mit salpetriger Säure.

Benutzt man zur Azid-Darstellung das freie Hydrazid, so löst sich nach dem Diazotiren nicht alles in Aether auf. Es bestand der dabei zurückgebliebene Körper hauptsächlich aus einer in Alkohol nicht leicht löslichen Substanz, welche sich, unter dem Mikroskop betrachtet, aus dendritisch verwachsenen Nädelchen zusammensetzte und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 126° schmolz. Aus Benzol erhält man diesen Körper in kleinen, blätterigen Krystallen. Auch durch Anreiben von Hydrazid in einem Mörser mit concentrirter Salpetersäure erhält man dieselbe Substanz, welche noch nicht näher untersucht wurde. Bei der Einwirkung von salpetrigen Gasen auf freies Hydrazid entstehen auch geringe Mengen von Dihydrazid, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit

in Alkohol und ihren Schmelzpunkt zu erkennen geben. Bleibt bei der Einwirkung von salpetrigen Gasen auf das Chlorhydrat des Hydrazids ein in Aether unlöslicher Körper zurück, was bei richtig geleiteter Operation nicht der Fall sein soll, so ist diese Substanz nicht mit derjenigen identisch, welche ich eben als ätherunlöslichen Rückstand bei der Einwirkung von Salpetrigsäuregasen auf das freie Hydrazid beschrieben habe. Dieselbe bildet beim Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, schön glitzernde, leichte, flache, anisotrope Rhomben, welche bei 104° schmelzen. Beigemengt ist dieser Substanz indessen auch etwas von der Verbindung, welche aus dem freien Hydrazid entsteht und bei 126° schmilzt.

Bei der Einwirkung der rothen Gase auf das trockne, freie Hydrazid verläuft die Reaction sehr energisch. Das Hydrazid wird zum grössten Theil in Palmitinsäure zurückverwandelt. Freie Stickstoffwasserstoffsäure liess sich nachweisen.

Pentadekyläthylurethan[1]) (aus Palmitylazid),

$$CO\begin{cases} NH.C_{15}H_{31} \\ OC_2H_5 \end{cases}.$$

Die über Chlorcalcium eine Nacht hindurch getrocknete Lösung des Azids wurde in einem Kolben mit überschüssigem, über Kalk destillirtem Alkohol versetzt und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Schon unter dem Siedepunkt des Alkohols entwickelte sich ein regelmässiger Gasstrom, der in Barytwasser keine Trübung hervorruft. Die Hauptmenge des Alkohols wurde nun abdestillirt. Die zurückgebliebene Lösung liess nach dem Verdünnen mit Wasser die Verbindung auskrystallisiren. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 51°.[2])

0,2426 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10,2 Ccm. N bei 17° und 750 Mm., entsprechend 0,01168 Grm. N.

0,2515 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6672 Grm. CO_2 und 0,2829 Grm. H_2O, entsprechend 0,1819 Grm. C und 0,03143 Grm. H.

---

[1]) A. a. O. [2]) Jeffreys fand 54°.

Berechnet für $C_{16}H_{37}NO_2$:		Gefunden:
C_{16} = 216 =	72,24	72,33 %
H_{37} = 37 =	12,37	12,49 „
N = 14 =	4,68	4,82 „
O_2 = 32 =	10,71	10,36 „
M. = 299 =	100,00	100,00 %.

Symmetrischer Bispentadekylharnstoff[1])
(aus Palmitylazid),

$$CO\begin{cases}NHC_{15}H_{31}\\NHC_{15}H_{31}\end{cases}.$$

Die ätherische Lösung des Azides lässt man tropfenweise in ein grosses Becherglas voll kochenden Wassers fallen. Der Aether verdampft sofort und hinterlässt das Azid als Oelschicht auf dem Wasser schwimmend, welche sich bald unter lebhafter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung in den festen Harnstoff verwandelt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wird die feste Masse abgepresst und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Schmelzp. 110°.[2])

0,1508 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8,1 Ccm. N bei 28° und 753 Mm., entsprechend 0,0881 Grm. N.

0,1587 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4514 Grm. CO_2 und 0,1896 Grm. H_2O, entsprechend 0,12311 Grm. C und 0,02107 Grm. H.

Berechnet für $C_{31}H_{64}N_2O$:		Gefunden:
C_{31} = 372 =	77,50	77,57 %
H_{64} = 64 =	13,33	13,28 „
N_2 = 28 =	5,83	5,84 „
O = 16 =	3,34	3,31 „
M. = 480 =	100,00	100,00 %.

Derselbe Harnstoff bildet sich, wenn man das feuchte Azid in Benzaldehyd löst und erhitzt.

3 Grm. des Azids wurden zu diesem Zweck in einem Kölbchen in eben genügender Menge Benzaldehyd gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Bei 55° trat schon eine regelmässige Gasentwicklung ein; das Gas wurde durch Barythydratlösung geleitet; es erwies sich als aus Kohlensäure und Stickstoff bestehend. Es entstand kein Stickstoffwasserstoff, wie

[1]) A. a. O. [2]) Jeffreys fand 113°.

beim Durchleiten des Gases durch Höllensteinlösung nachgewiesen werden konnte. Der Benzaldehyd wurde nach Verlauf einer Stunde, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, mit Wasserdampf abdestillirt. Zurück blieb eine pulverige Masse, welche sich mit dem oben beschriebenen Harnstoff identisch erwies. Der Körper zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und denselben Schmelzp. 110°.

0,1624 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8,9 Ccm. N bei 23° und 750 Mm., entsprechend 0,0099 Grm. N.

0,1076 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3057 Grm. CO_2 und 0,1313 Grm. H_2O, entsprechend 0,08337 Grm. C und 0,00146 Grm. H.

Berechnet für $C_{31}H_{64}N_2O$:		Gefunden:
C_{31}	= 372 = 77,50	77,48 %
H_{64}	= 64 = 13,33	13,56 „
N_2	= 28 = 5,83	6,09 „
O	= 16 = 3,34	2,87 „
M.	= 480 = 100,00	100,00 %.

Die Identität der auf beiden Wegen dargestellten Harnstoffe ergab sich ferner aus der Identität der Platinsalze, welche die aus Beiden dargestellten Amine lieferten. (Siehe unter Pentadekylamin.)

Palmitylanilid[1]) (aus Palmitylazid), $C_{15}H_{31}CONHC_6H_5$.

In eine ätherische Azidlösung wurde in der Kälte überschüssiges, frisch destillirtes Anilin zugegeben. Es trat keine Gasentwicklung ein. Der Geruch von Stickstoffwasserstoff trat sofort auf. Der Aether wurde abdestillirt, nachdem das Reactionsgemisch eine Nacht im Exsiccator gestanden hatte, um es vor eventueller Harnstoffbildung durch Einwirkung von Feuchtigkeit zu schützen. Der Brei wurde darauf mit Wasser durchgeschüttelt, um Stickstoffwasserstoffsäure zu entfernen und die abgesaugte Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse Nädelchen, die sich zu grösseren Individuen aneinanderlagern. Palmitylanilid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 87,5°.[2])

[1]) Ber. 24, 943.

[2]) Hell und Jordanoff fanden 90,5°.

0,1189 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 4,4 Ccm. N bei 28° und 760 Mm., entsprechend 0,00483 Grm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{37}ON$:	Gefunden:
N = 14 = 4,23	4,06 %.

Palmitylamid (aus Palmitylazid), $C_{15}H_{31}CONH_2$.

Diese bekannte Verbindung wird aus dem Palmitylazid in folgender Weise bereitet. Das Azid wurde in ätherischer Lösung in der Kälte mit concentrirtem wässrigem Ammoniak geschüttelt und in einem zugepfropften Kölbchen über Nacht stehen gelassen. Das Amid scheidet sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten ab. Nachdem es mit Wasser gewaschen war, wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Palmitylamid scheidet sich in blätterigen, festen Kryställchen ab, welche zwischen 104°—105° schmelzen. Nach Krafft und Stauffer[1]) schmilzt es zwischen 106°—107°, während meine Erfahrung mit derjenigen von Hell[2]) übereinstimmt. In Alkohol ist es leicht, in Aether wenig löslich. Durch Verseifung mit Natronlauge erhält man nach dem Ansäuern Palmitinsäure zurück.

n-Pentadekylamin (aus Palmitylazid), $C_{15}H_{31}NH_2$.

Das Urethan wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (8 Stunden lang im Rohr auf 100°) oder mit concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 110°—120° im offenen Kolben verseift. Es entstehen die schwerlöslichen Säuresalze des Pentadekylamins. Das Amin wird aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali zur Trockene und Destillation gewonnen. Aus dem Harnstoff kann man ebenfalls auf diese Weise das Amin erhalten, nur ist der Harnstoff nicht so leicht durch Säuren spaltbar und sind höhere Temperaturen erforderlich. Bequemer lässt sich die von Jeffreys[3]) zur Darstellung desselben Amins angewandte Methode benutzen. Das Urethan oder der Harnstoff wird mit der vierfachen Menge seines Gewichtes an gelöschtem Kalk innig verrieben und aus einer kleinen Retorte unter gewöhnlichem Druck destillirt.

---

[1]) Ber. 15, 1730. [2]) Das. 24, 991

[3]) Das. 30, 900.

Das auf diese Weise erhaltene Amin wurde in Ligroïn gelöst, mit festem Aetzkali möglichst getrocknet und von der aus der Luft absorbirten Kohlensäure befreit. Zur völligen Entfernung des Wassers wird die concentrirte Ligroïnlösung über Natrium abdestillirt. Bei nochmaliger Destillation ging fast alles bei 299°—301° (uncorr.) über. Das so erhaltene Pentadekylamin hatte die angegebenen Eigenschaften. Es bildet eine farblose, wachsartige Masse von eigenthümlichem Geruch, welche bei 34° schmilzt[1]), löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn und zieht mit grosser Begierde Wasser und Kohlensäure aus der Luft an. Die Kryställchen trüben sich, sobald man dieselben aus dem Exsiccator an die Luft bringt. Pentadekylamin ist spurenweise mit Wasserdämpfen flüchtig. Es wurde in Form seiner Platinchloridlösung analysirt. Das Amin wurde auch aus dem nach beiden beschriebenen Methoden erhaltenen Harnstoff dargestellt. Die Analysen gaben übereinstimmende Zahlen.

Pentadekylamin aus Harnstoff (aus Azid und Wasser) erhalten.

0,1768 Grm. des durch Fällen mit $PtCl_4$ erhaltenen Salzes gaben geglüht 0,0398 Grm. Pt.

Berechnet für $C_{30}H_{68}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 195 = 22,57	22,51 %.

Pentadekylamin aus Harnstoff (aus Azid und Benzaldehyd) erhalten.

0,1527 Grm. des durch Fällen mit $PtCl_4$ erhaltenen Salzes gaben geglüht 0,0344 Grm. Pt.

Berechnet für $C_{30}H_{68}N_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 195 = 22,57	22,58 %.

Salzsaures n-Pentadekylamin[2]) (aus Palmitylazid), $C_{15}H_{31}NH_2HCl$.

Dasselbe erhält man bei der Spaltung des Urethans oder Harnstoffs im Rohr mit concentrirter Salzsäure bei höherer Temperatur. Das in Wasser unlösliche Salz wurde in mög-

---

[1]) Jeffreys fand 36,5°.

[2]) A. a. O.

lichst wenig Alkohol gelöst und daraus mit Aether unter Kühlung gefällt. Bequemer stellt man es dar durch Lösen des freien Amins in Alkohol, Zusatz von Salzsäure und Fällung durch Aether in der Kälte. Es zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen. Durch Aether wird es aus Alkohol in glänzenden Flitterchen gefällt. Es löst sich kaum in Wasser und kaltem Aether, aber leicht in Alkohol. Es bildet eine weisse, sich fettig anfühlende krystallinische Masse, die sich auf dem Filter zu glänzenden, blättrigen, durchsichtigen Häutchen zusammendrücken lässt.

0,1781 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,0962 Grm. AgCl, entsprechend 0,0238 Grm. Cl.

Berechnet für $C_{15}H_{34}NCl$:	Gefunden:
Cl = 35,5 = 13,47	13,36 %.

Platinchloriddoppelsalz des salzsauren n-Pentadekylamins (aus Palmitylazid), $(C_{15}H_{31}NH_2HCl)_2.PtCl_4$.[1])

Die alkoholische Lösung des salzsauren Amins wurde mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorid versetzt; sofort scheidet sich die Verbindung in gelben, glänzenden, feinen Nädelchen von blättriger Struktur aus. In Alkohol ist sie löslich, unlöslich in Wasser oder Aether. Bei 200° wird der Körper dunkel und zersetzt sich unter Verkohlung ohne zu schmelzen. Die aus den nach beiden erwähnten Methoden dargestellten Harnstoffen gewonnenen Platinsalze erwiesen sich auch unter dem Mikroskop identisch.

Quecksilberchloriddoppelsalz des n-Pentadekylamins.

Zu der alkoholischen Lösung der freien Aminbase wurde eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid zugesetzt, sofort entstand ein dicker, käsiger Niederschlag. Er ist schwach gelblich und zeigt unter dem Mikroskop blätterige Struktur, scheint aber amorph zu sein. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung nicht löslich, dagegen löste sie sich in Säuren.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 22.

Cadmiumchloriddoppelsalz des n-Pentadekylamins.

Der Lösung der freien Base in Alkohol wurde eine wässrige Cadmiumchloridlösung zugesetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand. Er krystallisirte in winzig kleinen Prismen und zeigte dieselbe Unlöslichkeit wie das Quecksilberchloriddoppelsalz.

Darstellung von unreinem Palmitinsäurehydrazid aus Presstalg.

8,3 Grm. Presstalg, von der Firma Sarg in Wien, vom Klärpunkt 57°, wurden acht Stunden lang mit 2 Grm. Hydrazinhydrat am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsgemisch erstarrte in ähnlicher Form, wie bei der Darstellung des Palmitylhydrazids beschrieben. Es wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 104°—105°. Das reine Palmitylhydrazid schmilzt bei 111°. Die Benzaldehydverbindung dieses unreinen Hydrazids zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 74°. Das reine Benzalpalmitylhydrazid schmilzt bei 78°.

Abgeschlossen: Heidelberg, August 1899.

Zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes;

von

Dr. A. Goldberg.

(Schluss.)

B) Chemische Untersuchung fabrikmässig dargestellter Kanarinprodukte.

Die Analyse zu verschiedenen Zeiten in der Fabrik des Herrn Dr. Flemming in Kalk bei Köln am Rhein nach D. R. P. 101804 hergestellter technischer Produkte freien gelben Farbstoffes — aus dem bei einmaliger Behandlung mit Natronlauge (lt. oben) erhaltenen Natronsalze durch Salzsäure wieder frei gemacht u. s. w. und bei 110°—120° getrocknet — ergab folgende Werthe:

	I:	II:	III:	IV:
H =	1,09	1,30	1,23	1,37 %
C =	20,66	20,96	20,64	20,54 „
N =	24,86	24,46	24,68	24,26 „
S =	49,31	48,46	46,98	47,26 „
Asche =	1,19	1,79	2,39	3,36 „
O =	2,89	3,03	4,08	3,21 „
	100,00	100,00	100,00	100,00 %

oder auf aschenfreie Substanz umgerechnet:

	(I)	(II)	(III)	(IV)
H =	1,11	1,32	1,26	1,42 %
C =	20,91	21,34	21,15	21,25 „
N =	25,16	24,91	25,29	25,10 „
S =	49,90	49,34	48,13	48,90 „
O =	2,92	3,08	4,16	3,32 „.

Diese Zahlen weisen wiederum auf die Formel $H_6C_8N_8S_7O$ hin, welche 1,32 % H, 21,14 % C, 24,67 % N, 49,34 % S und 3,53 % O verlangt.

2,66 Grm. der unter I angeführten, noch aschehaltigen, getrockneten Substanz wurden mit einer Lösung von ca. 4 Grm.

Kalihydrat in ca. 100 Ccm. Wasser in der Wärme — aber ohne zu kochen — digerirt, bis möglichst vollständige Lösung eingetreten war, darauf wurde auf ca. 1 Liter verdünnt, einige Stunden lang stehen gelassen, die klare Flüssigkeit von einer geringen Menge gebildeten Bodensatzes abgegossen, letzterer mit warmem Wasser nachgewaschen und die Waschflüssigkeit mit der abgegossenen Lösung vereinigt, aus dieser mit überschüssiger Natronlauge von 1,4% spec. Gewicht das Natronsalz des Farbstoffes ausgefällt und nach Trennung desselben von den gelb gefärbt bleibenden Mutterlaugen der freie Farbstoff mittelst Salzsäure abgeschieden. Die Menge desselben, nach möglichst gutem Auswaschen, sowie nach dem Trocknen bei 110°—120°, betrug 2,08 Grm., also ca. 78% der ursprünglich angewendeten Menge. Er lieferte bei der Analyse:

	oder auf aschenfreies Produkt umgerechnet:
H = 1,26	H = 1,27 %
C = 20,96	C = 21,13 „
N = 24,83	N = 25,03 „
S = 49,30	S = 49,69 „
Asche = 0,80	
O = 2,85	O = 2,88 „
100,00	100,00 %.

Das hierbei sich ergebende Kohlenstoffstickstoffverhältniss stimmt also noch etwas besser auf gleiche Atomzahl beider Elemente als vorher. In den beim Umarbeiten des ursprünglichen technischen Produktes auf das reinere Produkt erhaltenen alkalischen Mutterlaugen war, wie Färbeversuche zeigten, gleichfalls noch eine sehr geringe Menge Farbstoff gelöst geblieben, neben einer auch nicht beträchtlichen Menge eines dem oben erwähnten blassgelblichen Körper ähnlichen, keine Farbstoffeigenschaften zeigenden, in Natronlauge leichter löslichen und durch Salzsäure wieder ausfällbaren Produktes.

Um die Art der Veränderung kennen zu lernen, welche der Farbstoff durch zu kräftige oder zu lang andauernde alkalische Behandlung in der Wärme erleidet, wurde a) vorschriftsmässig dargestellter, bei den Probeausfärbungen sich als gut erweisender Farbstoff, b) vom anorganischen Chlorid befreites erstes Einwirkungsprodukt einige Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit überschüssiger Kali-

lauge gekocht, darauf wie oben das Natronsalz ausgefällt. Die aus letzterem durch Salzsäure wieder frei gemachten Farbstoffprodukte, die sich beim Ausfärben (in von neuem hergestellter alkalischer Lösung unter Sodazusatz) den unter normalen Verhältnissen dargestellten Kanarinprodukten gegenüber als minderwerthig erwiesen, gaben folgende Zahlen:

	a)	b)
H =	1,89	1,64 %
C =	20,72	19,75 „
N =	26,20	24,01 „
S =	41,69	41,60 „
Asche =	1,07	1,53 „
O =	8,52	11,47 „
	100,00	100,00 %.

Die Veränderung zeigt sich also in beiden Fällen an durch Erniedrigung des Schwefelgehaltes unter gleichzeitiger Erhöhung des Sauerstoffgehaltes; auch erfährt das Kohlenstoffstickstoffverhältniss eine Aenderung unter Erhöhung des Stickstoffwerthes, sodass sowohl an eine Abspaltung einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette als auch einen Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff in geringem Betrage zu denken ist. Sulfid war in der alkalischen Lösung nachweisbar.

Es dürfte vielleicht auch der niedrige Schwefelgehalt einiger der oben angeführten technischen Produkte auf eine zu kräftige Einwirkung des Alkalis zurückzuführen sein.

Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Kalilauge im Einschlussrohre auf 150°—180° wurde der Farbstoff zerstört; die dabei resultirende alkalische Lösung enthielt u. a. viel Ammoniak.

Die Alkalihydrosulfide verhalten sich den Aetzalkalien ganz analog; im Einschlussrohre bei 150°—180° fand wiederum völlige Zerstörung des Farbstoffes statt, und war sehr starker Enddruck (H_2S, CO_2) vorhanden.

Alkalische Lösungen und zwar in einer zum Färben völlig genügenden Concentration sind übrigens auch schon durch Aufkochen des freien Farbstoffs mit Lösungen der Alkalikarbonate zu erhalten. — Wässriges Ammoniak löst in der Wärme den freien Farbstoff gleichfalls. Die erhaltene

rothgelbe Lösung färbt Baumwolle in gleicher Weise wie die alkalischen Lösungen. — Beim Erhitzen des Farbstoffes mit wässrigem Ammoniak oder einer Schwefelammonlösung, desgleichen mit Anilin unter Druck auf 150°—180° tritt Zerstörung des Farbstoffes ein.

Wird Kanarin mit Wasser mehrere Tage im Einschlussrohre bei 100° erhitzt, so findet keine merkliche Veränderung des Farbstoffes statt. Das Rohr hatte keinen Druck, es war auch kein Schwefelwasserstoff gebildet worden. Nach Erhitzen auf 180° unter Druck zeigte das wieder abgekühlte Rohr aber sehr starken Druck. Neben viel Schwefelwasserstoff war auch Kohlensäure gebildet worden, die Lösung hatte eine alkalische Reaction angenommen und enthielt viel Ammoniak. Ein schmutzig grau gefärbter, keine Farbstoffnatur mehr zeigender fester Rückstand enthielt neben Schwefel und einem in Wasser unlöslichen organischen Produkt einen in kochendem Wasser löslichen, beim Abkühlen sich wieder krystallinisch und fast farblos abscheidenden Körper, welcher an Cyanursäure erinnerte.

Beim Erhitzen des freien Farbstoffes mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre auf 150°—180° entstand in Folge Abspaltung von Schwefelwasserstoff starker Druck. Aus dem hierbei nach insgesammt zehnstündigem Erhitzen verbleibenden über Asbest abfiltrirten Rückstande, welcher übrigens auch noch unzersetzten Farbstoff, sowie freien Schwefel enthielt, konnte durch kochendes Wasser ein beim Erkalten sich zum Theil wieder abscheidendes krystallinisches Produkt herausgelöst werden, welches alle Eigenschaften der Cyanursäure zeigte, sich vollkommen schwefelfrei erwies und nach dem Trocknen bei 100°—110° bis zu constantem Gewicht 32,45 % Stickstoff lieferte. Wasserfreie Cyanursäure würde 32,56 % Stickstoff erfordern. Die filtrirte salzsaure Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen reichliche Mengen Chlorammon. Die stattgehabte Reaction dürfte folgender Gleichung entsprechen:

$$H_6C_6N_6S_7O + 11H_2O = 2C_3N_3O_3H_3 + 6H_2S + S + 2NH_4HCO_3,$$

ein Theil der zunächst gebildeten Cyanursäure wird auch schon weiter zersetzt gewesen sein.

Wird der freie gelbe Farbstoff (Kanarin) im Luftbade auf

150°—160° erhitzt, so tritt zwar ein schwacher Geruch auf, ähnlich demjenigen, welcher sich bei der langsamen Zersetzung von Sulfocarbonaten oder auch Xanthogenaten einstellt. Die Gewichtsabnahme betrug aber bei mehrstündigem Erhitzen nur ca. 0,2 % vom Gewicht des vorher bei 110° getrockneten Produktes; auch zeigte die Analyse nur eine geringe Erniedrigung des Schwefelgehaltes, eine geringe Erhöhung des Sauerstoffgehaltes neben noch geringerer Erhöhung des Stickstoffgehaltes gegen vorher, so dass neben einer geringen Abgabe eines kohlenstoff-, sowie schwefelhaltigen Produktes auch eine geringe Oxydation stattgefunden haben dürfte.

Beim Erhitzen des freien gelben Farbstoffs in einem auf der einen Seite geschlossenen, schwer schmelzbaren Rohre im Verbrennungsofen blieb ein amorpher gelber Körper (— von allen Eigenschaften des unreinen Liebig'schen Mellons —) übrig. Gleichzeitig trat Sublimation von Schwefel auf, und schied sich in zwei vorgelegten und gekühlten Peligotrohren Wasser und Schwefelkohlenstoff ab, während ein brennbares, viel Schwefelwasserstoff enthaltendes Gas entwich; auch beschlugen sich die Wände der Peligotrohre mit einem dünnen, amorphen, bräunlichen Anflug, welcher höchst wahrscheinlich von der bereits eingetretenen partiellen Zersetzung des Mellons herrührt. Bei weiterer Steigerung der Hitze erleidet der zunächst zurückbleibende gelbe Körper (Mellon) eine völlige Zersetzung.

Die bei mässigem Glühen von statten gehende Umsetzung dürfte folgendermaassen zu formuliren sein:

$$3H_6C_8N_8S_7O = 3H_2O + 6H_2S + 6CS_2 + 3S + 2C_9N_{12}\ ^1),$$

oder auch

$$3H_6C_8N_8S_7O = 3CS_2 + 3CSO + 3S + 9H_2S + 2C_9N_{12}.$$

Um die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den gelben Farbstoff zu studiren, wurden zunächst je 30 Grm. desselben (getrocknetes technisches Produkt) mit einer concentrirten Lösung der gleichen Menge Kalihydrat in ca. 100 Ccm. Wasser unter mässiger Erwärmung einige Zeit digerirt. Nach Ver-

---

[1]) Strecker-Wislicenus, Lehrbuch S. 135.

dünnung auf ca. 1 Liter, und nachdem zu der geklärten, von einem geringen verbleibenden Bodensatz möglichst vollständig abgegossenen Lösung noch 11 Grm. $NaNO_2$ (— $H_6C_8N_8S_7O \sim 2NaNO_2$ mit geringem Ueberschuss des letzteren —) in concentrirter Lösung zugegeben worden waren, wurde die Gesammtlösung in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen. Es schied sich ein voluminöser, bräunlicher, schleimiger Körper aus mit allen Eigenschaften des aus alkalischen Lösungen durch verdünnte Säuren ausgefällten freien ursprünglichen Farbstoffs selbst. Die Mengen des bei zwei verschiedenen Versuchen wieder erhaltenen derartigen, bei 110° getrockneten Produktes, welches volle Farbstoffnatur beibehalten hatte und sich bei qualitativen Probeausfärbungen von dem ursprünglichen Produkte nicht unterschied, betrugen ca. 25 bezw. ca. 27 Grm. Die Analyse beider Produkte I und II (aus verschiedenen technischen Farbstoffprodukten wieder gewonnen) ergab im Mittel mehrerer Bestimmungen:

	I.	II.
H =	1,31 %	1,28 %
C =	21,17 „	21,37 „
N =	24,43 „	24,78 „ [1]
S =	47,56 „	47,00 „
Asche =	2,51 „	1,76 „
O =	3,02 „	3,81 „.

Bei Anwendung grösserer Mengen von $NaNO_2$ war das Resultat anscheinend dasselbe.

Als das Vierfache der oben angegebenen Menge Natriumnitrits genommen wurde, gab das in sonst gleicher Weise behandelte und wieder zur Ausscheidung gebrachte Produkt, welches gleichfalls noch volle Farbstoffnatur zeigte, nach Trocknen bei 110°: 47,96 % S und 25,01 % N (nach Dumas).

Salpetrige Säure hat demnach unter den angegeben Verhältnissen gar nicht auf den Farbstoff eingewirkt.

In überschüssiger concentrirter Schwefelsäure löst sich der gelbe Farbstoff vollständig und ohne merkliche Temperaturerhöhung auf. Wasser fällt aus der schwefelsauren Lösung

[1]) Bestimmung nach Dumas und nach Kjeldahl gaben auch bei diesen Produkten nur einige Zehntelprocent Differenz.

einen gelben, amorphen Körper, der nach dem Trocknen ein zusammenbackendes, hell orangefarbiges Produkt giebt, welches beim Verreiben ein gleichgefärbtes Pulver liefert. Beim Kochen der schwefelsauren Lösung tritt schweflige Säure auf. Es wurden ca. 10 Grm. freien Farbstoffs, ohne zu erwärmen, in überschüssiger gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure gelöst; das aus der über Asbest filtrirten klaren Lösung mit Wasser wieder ausgefällte Produkt gab bei der Analyse folgende Werthe: 1,28 % H, 20,97 % C, 24,40 % N, 48,26 % S, 1,67 % Asche, 3,42 % O.

5,85 Grm. vorher bei 110° getrockneter freier Farbstoff (anderes technisches Produkt als für den vorhergehenden Versuch) wurden in rauchender Schwefelsäure mit ca. 15 % Anhydrid zur Lösung gebracht, über Asbest filtrirt u. s. w. Die Analyse des durch Wasser wieder ausgefällten orangefarbenen Produktes, welches nach Trocknen bei 110° 5,41 Grm. betrug, ergab: 1,33 % H, 20,83 % C, 23,73 % N, 48,06 % S, 1,60 % Asche.

Ein einfach sulfonirtes Produkt $H_5C_8N_8S_7OSO_3H$ würde verlangen 1,12 % H, 17,98 % C, 20,97 % N, 47,94 % S, 11,99 % O.

Unter den oben angegebenen Verhältnissen hat somit keine Sulfonsäurebildung stattgefunden; es scheint aber durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, wie auch durch die oben angegebene Behandlung mit nascirender salpetriger Säure eine weitere Reinigung bewirkt worden zu sein, da die wiedererhaltenen Produkte noch besser auf das Verhältniss einer gleichen Anzahl Atome Kohlenstoff und Stickstoff stimmen als vorher.

Die Aenderung der Farbe des aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser wieder ausgefällten Produktes kann übrigens vielleicht dadurch bedingt sein, dass die concentrirte Schwefelsäure eine molekulare Umlagerung veranlasst hat, und dass der mit Wasser wieder ausgefällte Körper trotz gleicher Zusammensetzung nicht identisch ist mit dem aus alkalischer Lösung, bezw. aus dem Alkalisalz abgeschiedenen eigentlichen freien Farbstoffe, sondern ein Isomeres desselben repräsentirt, welches bei nachfolgender Alkalibehandlung aber wieder in die ursprüngliche Modification übergeht; er wird auch von rother rauchender Salpetersäure scheinbar nicht so heftig angegriffen wie der ursprüngliche Farbstoff. In alkalischen Laugen löst sich das hellorangefarbige Produkt wieder auf;

die so erhaltenen Lösungen zeigen aber genau die Farbe der alkalischen Lösung des ursprünglichen Farbstoffs, färben wie diese und liefern auch beim Ausfällen mit Salzsäure den freien Farbstoff in der ursprünglichen Beschaffenheit wieder.

Während rauchende Salpetersäure auf gepulverten Farbstoff ausserordentlich kräftig einwirkt, findet beim Zusatz derselben zur Lösung des Farbstoffs in concentrirter Schwefelsäure gar keine Reaction statt. Beim Verdünnen dieser Mischlösung mit Wasser wird scheinbar derselbe Körper wieder abgeschieden wie aus der schwefelsauren Lösung. Auch beim Erwärmen der mit Salpetersäure versetzten schwefelsauren Lösung findet nur eine sehr geringe Gasentwicklung statt, die Lösung verliert jedoch fast vollständig die ursprüngliche Färbung.

Essigsäureanhydrid wirkt auch beim Kochen nicht merklich auf Kanarin in Pulverform ein, ebensowenig Eisessig.

Einige, zu verschiedenen Zeiten in der Versuchsanlage zu Kalk — und zwar unter Anwendung harten Wassers — dargestellte Natron- und Kalisalze des gelben Farbstoffs, welche sich beim Ausfärben unter Sodazusatz als gute technische Produkte erwiesen, gaben bei der Analyse folgende Zahlen (Mittelwerthe):

	Natronsalze[1])			Kalisalze		
	I. Produkt	II. Prod.		I. Produkt	II. Prod.	
	Na = 11,65	12,07 %		K = 22,68	18,37 %	
	H = 0,97	0,83 „		H = 0,56	0,80 „	
	C = 17,22	17,76 „		C = 15,04	17,79 „	
	N = 20,43	20,95 „		N = 17,61	20,01 „	
	S = 39,16	41,35 „		S = 34,15	38,61 „	
In Salzsäure Unlösliches in der Asche + Fe_2O_3 + Al_2O_3	= 3,48	1,22 „	In Salzsäure Unlösliches in der Asche + Fe_2O_3 + Al_2O_3	= 1,06	Verunreinigung nicht bestimmt	
	CaO = 1,68	2,10 „		CaO = 0,81		
	MgO = 0,41	0,41 „		MgO = 0,21		
	95,20	96,69 %		92,12		

[1]) Dass der Fehlbetrag zu 100 — oben als Sauerstoff angeführt — im allgemeinen etwas grösser ist als der Sauerstoffgehalt des freien Farb-

Die vorstehenden Zahlen, wenn sie sich auch nur auf technische und nicht eigentlich ausgewaschene Produkte beziehen, dürften zunächst als eine weitere Bestätigung des auch für den freien Farbstoff ermittelten Atomverhältnisses $H_6:C_8:N_8:S_7:O$ anzusehen sein; sie dürften aber auch zu dem Schlusse berechtigen (— und zwar gerade, weil die freies Alkali oder Alkalicarbonat enthaltenden Mutterlaugen vor dem Eintrocknen der ursprünglich voluminösen schleimigen Massen beim Arbeiten im Grossen nie völlig zu entfernen sein werden —), dass bei der Bildung dieser Salze bezw. deren Abscheidung aus alkalischer Lösung nur $^1/_3$ des gesammten ursprünglich im freien Farbstoff enthaltenen Wasserstoffes durch Alkalimetall ersetzbar ist. Die Theorie verlangt für

$Na_2H_4C_8N_8S_7O$:	$K_2H_4C_8N_8S_7O$:
Na = 9,24 %	K = 14,72 %
H = 0,80 „	H = 0,75 „
C = 19,28 „	C = 18,11 „
N = 22,49 „	N = 21,13 „
S = 44,98 „	S = 42,26 „
O = 3,21 „	O = 3,02 „,

und stellen sich dem aus den Formeln berechneten Alkalimetallgehalt gegenüber die dafür ermittelten, oben angegebenen Werthe in der That etwas zu hoch.

Es wurde auch versucht, durch Nachwaschen mit destillirtem Wasser das überschüssige Alkali wegzulösen; hierbei trat sehr starke Quellung der Salze ein, aber auch zugleich hydrolytische Spaltung. Nachdem z. B. die obigen Kalisalze I und II mit lauwarmem Wasser angerührt und nach der hierbei sich einstellenden starken Aufquellung auf ein grösseres Filter gebracht, mit frischem Wasser von gewöhnlicher Temperatur mehrfach gedeckt und schliesslich wieder getrocknet worden waren, lieferten sie

---

stoffs (lt. früher), dürfte darin seine Erklärung finden, dass den Farbstoffsalzen noch Alkalicarbonat anhängt und auch der Kalk und die Magnesia wenigstens zum Theil als Carbonat bezw. Sulfat vorhanden sein werden. Die Kalisalze gaben sichtbare Kohlensäureentwicklung. Die Salze wurden eben nicht vollständig ausgewaschen, um hydrolytische Spaltung zu vermeiden.

	I.	II.
K =	11,69 %	11,29 %
H =	0,72 „	1,07 „
C =	18,90 „	18,86 „
N =	22,74 „	22,05 „
S =	43,07 „	41,99 „;

auf die aus dem harten Wasser bezw. aus dem Apparat stammenden Verunreinigungen wurde hierbei keine Rücksicht genommen.

Bei gleicher Behandlung der Natronsalze konnte der Natriumgehalt der obigen Natronfarbstoffsalze auf 6,10 %, bezw. 7,41 % Natrium heruntergebracht werden.

Als Natronsalz I im Einschlussrohre einen Tag lang mit wenig Wasser in der Dampfkanone erhitzt worden war, war die Spaltung eine fast vollständige. Der von den alkalisch reagirenden Mutterlaugen befreite Rückstand aus dem Rohre löste sich überhaupt nicht mehr in Wasser, wohl aber in Kali- oder Natronlauge und gab dann wieder färbende Lösungen; sein Natriumgehalt betrug nur noch 0,40 %.

Aus dem technischen freien Farbstoffprodukte, oben unter I angeführt, wurden ein Kalisalz und Natronsalz in der Weise dargestellt, dass die nach mehrstündigem Stehen geklärte und von einem geringen verbleibenden Bodensatz abgegossene verdünnte Kalilösung desselben mit chemisch reiner Pottasche bezw. mit einer concentrirten Sodalösung gefällt wurde; aus den Mutterlaugen konnte durch Salzsäure noch eine geringe Menge der oben erwähnten Substanz abgeschieden werden. Die Analyse des Kalisalzes und Natronsalzes ergab folgende Zahlen:

K =	18,30 %	Na =	11,73 %
H =	0,77 „	H =	0,84 „
C =	17,30 „	C =	18,02 „
N =	20,23 „	N =	21,07 „
S =	39,27 „	S =	41,75 „.

(Verunreinigungen nicht bestimmt.)

Aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze wird der Farbstoff durch Lösungen der Erdalkali- oder Schwermetallsalze sofort ausgefällt; es gelang aber, da die Alkalisalze stets schon eine gewisse Menge überschüssiges Alkali bezw. Alkalicarbonat enthalten, nicht, die Erdalkalisalze oder auch ein-

fache Salze der Schwermetalle des gelben Farbstoffes durch Wechselzersetzung in reiner Form abzuscheiden.

Es wurde darum versucht, die Salze des Magnesiums, Kupfers, Zinks und Silbers in der Weise darzustellen, dass verdünnte, etwas überschüssiges Alkali enthaltende vorher filtrirte Lösungen von Kanarinkalium mit ammoniakalisch gemachter Magnesiamixtur bezw. verdünnter ammoniakalischer Zink-, Kupfer- oder Silberlösung, welche darauf geprüft waren, dass schon reichlichere Mengen Kalilauge keinen Niederschlag hervorbrachten, versetzt wurden. Dabei zeigte es sich aber, dass ganz verschiedene Produkte erhalten werden können, wenn mit verschiedenen Concentrationen und mit verschiedenem Ammoniaküberschuss gearbeitet wird.

Nach Ausfällung mit ammoniakalischer Kupfer- und Zinklösung (welche vorher in der oben angegebenen Weise geprüft worden waren) direkt mit Wasser ausgewaschene Produkte ergaben folgende Werthe:

Kupfersalz:	Zinksalz:
Cu = 27,84 %	Zn = 28,27 %
H = 1,63 „	H = 1,36 „
C = 12,54 „	C = 12,60 „
N = 17,87 „	N = 17,36 „
S = 30,48 „	S = 30,82 „
O = 9,64 „	O = 9,59 „.

Beide Salze entwickelten beim Erwärmen mit Natronlauge sofort Ammoniak, beim Behandeln mit Salzsäure ging Schwefelsäure in das Filtrat über. Es liegen somit basische bezw. komplexe Salze vor, an deren Bildung auch Ammoniak betheiligt ist.

$$CuH_4C_8N_8S_7O + Cu\begin{matrix} \diagup NH_3-O-Cu \diagdown \\ \diagdown NH_3-O-Cu \diagup \end{matrix} SO_4$$

würde verlangen 29,26 % Cu, 1,15 % H, 11,07 % C, 16,13 % N, 29,49 % S, 12,90 % O.

Beim Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser gab das Kupfersalz noch reichliche Mengen Kupfer in Lösung ab.

In einem andern Cuprammondoppelsalz, welches in ähnlicher Weise hergestellt, aber so lange ausgewaschen worden war, bis das Filtrat völlig farblos ablief, kamen auf 8 Atome Kohlenstoff nur 2 Atome Kupfer.

Ein mit Magnesiamischung (nach Art der Magnesiumammonphosphatfällung) dargestelltes Magnesiumsalz lieferte nach dem Trocknen bei 110°:

	$MgH_4C_8N_8S_7O + H_2O$ würde verlangen:
Mg = 4,75 %	Mg = 4,85 %
H = 1,54 „	H = 0,81 „
C = 18,79 „	C = 19,43 „
N = 22,82 „	N = 22,67 „
S = 44,19 „	S = 45,34 „
	O = 3,24 „
	H_2O = 3,65 „.

Ein Magnesiumsalz von einer anderen Darstellung, bei welcher grösserer Ueberschuss von Magnesiamischung und insbesondere von Ammoniak genommen worden war, zeigte nach dem Trocknen bei 110° dagegen folgende Zusammensetzung: Mg = 11,83 %, H = 1,78 %, C = 14,81 %, N = 17,30 %, S = 33,47 %.

Die directe Ammoniakbestimmung ergab nur 0,13 % desselben. Es dürfte somit ein Hydratwasser enthaltendes basisches Salz vorliegen. $Mg_3C_8N_8S_7O + 6H_2O$, bezw. $MgH_4C_8N_8S_7O + 2Mg(OH)_2 + 2H_2O$ würde verlangen 11,46 % Mg, 15,29 % C, 17,83 % N, 35,67 % S, 2,55 % O, 17,20 % H_2O bezw. 1,90 % H.

In analoger Weise dargestellte Silbersalze (— bei starkem Ammoniaküberschuss ausgefällt und sehr lange mit wässrigem Ammoniak ausgewaschen —) lieferten Werthe, welche auf ein Verhältniss 6 Ag:8 C bezw. 5 Ag:8 C schliessen lassen. Es scheinen diese Salze aber auch noch komplexer Art zu sein, da sich z. B. für das eine 0,84 % Wasserstoff und auf 7,95 % Kohlenstoff 12,40 % Stickstoff (nach Dumas bestimmt) ergaben.

Die weitere Untersuchung der mit ammoniakalischen Metallsalzlösungen erhaltenen Fällungsprodukte unter Verwendung möglichst reinen aus Pseudoschwefelcyankörpern im Laboratorium selbst hergestellten Kanarins ist im Gange.

Sämmtliche in Abschnitt IV angeführte Zahlen, welche sich zum Theil auf fabrikmässig dargestellte, zum Theil auf behufs weiterer Reinigung nochmals umgearbeitete Produkte beziehen, desgleichen die für die basischen bezw. komplexen Salze gefundenen Werthe sind wiederum am besten mit der Formel $H_6C_8N_8S_7O$ für den freien Farbstoff in Einklang zu bringen, welche sich auch für den aus den verschiedenartigsten

Pseudoschwefelcyanprodukten erhaltenen gelben Farbstoff (Kanarin) ergab.

Die allerdings vorhandenen, aber immerhin geringen Abweichungen von den aus der Formel berechneten Werthen sind offenbar auf noch vorhandene geringe Mengen Verunreinigungen der technischen Produkte zurückzuführen.

Die Annahme der Identität des gelben Farbstoffs nach D. R. P. 101804 mit dem aus Pseudoschwefelcyanprodukten dargestellten Kanarin erhält eine weitere Stütze durch die volle Uebereinstimmung der Eigenschaften der charakteristisch schleimig-voluminösen Ausfällungen, welche beim Zusatz von Säuren zu den alkalischen Lösungen des Farbstoffs (bezw. zur Lösung des Alkalisalzes) erhalten werden, durch das gleiche Verhalten derselben beim Eintrocknen, durch die Gleichartigkeit der Quellungserscheinungen der Alkalisalze beim Zusatz geringer Mengen Wasser, durch die Anwendbarkeit eines und desselben Verfahrens zur Reindarstellung des eigentlichen Farbstoffs aus den unter ganz verschiedenen Verhältnissen dargestellten und ganz verschiedene Ausbeuten an Farbstoff liefernden ersten Reactionsprodukten, vor allem aber auch durch das gleichartige (— ja sogar auch bezüglich der guten technischen Produkte in quantitativer Beziehung annähernd gleich zu nennende —) Verhalten des Farbstoffs beim Auffärben wie auf der Faser.

Bei den üblichen Prüfungen des Farbstoffs auf der Faser konnte nicht die geringste Verschiedenheit der einzelnen in dieser Abhandlung angeführten Farbstoffprodukte constatirt werden.

Es sei auch besonders hervorgehoben, dass die in theoretischer Beziehung bemerkenswerthe Beständigkeit der Färbungen und des Farbstoffs gegen die übliche salzsaure Zinnchlorürlösung wie auch bei der Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge sämmtlichen in der verschiedensten Weise dargestellten Kanarinprodukten eigen war.

Dass der im Vorstehenden beschriebene eigentliche gelbe Farbstoff aus Rhodansalzen (Kanarin) aber ein chemisches Individuum ist, dürfte, — so ungünstig auch im Uebrigen die Verhältnisse für die Kennzeichnung der Einheitlichkeit der Substanz im gegebenen Falle liegen — nicht nur aus der durch

Analyse und Gesammtverhalten in genügender Weise erwiesenen Identität der unter den verschiedensten Verhältnissen und mit ganz verschiedener Ausbeute erhaltenen Farbstoffprodukte zu folgern sein, sondern auch aus dem Umstande, dass sich die auf die oben angegebenen Weisen dargestellten eigentlichen Farbstoffprodukte verschiedenster Abstammung bei geeignetem Umarbeiten (auch wiederholtem Umarbeiten) über das Natronsalz hinweg, entweder so gut wie gar nicht mehr oder wie z. B. bei den guten technischen Produkten nur unwesentlich veränderten.

Die Entscheidung darüber, ob die Formel $H_6C_8N_8S_7O$ oder ein Mehrfaches derselben die wirkliche Molekulargrösse repräsentirt, kann jedoch, — und zwar gerade auch wegen der Schwierigkeit der Beschaffung reiner Alkalisalze und der in verdünnten Lösungen derselben sich einstellenden hydrolytischen Spaltung — zur Zeit nicht mit voller Sicherheit erbracht werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Farbstoffs weisen sämmtlich auf ein hohes Molekulargewicht hin.

C) Gelber Körper (Nebenprodukt des gelben Farbstoffs nach D. R. P. 101804).

Versuche, die Bildung des bei der Natronbehandlung in Lösung verbleibenden und durch Salzsäure aus dieser ausfällbaren, oben mehrfach erwähnten blassgelben Körpers möglichst zu vermeiden und dadurch die Ausbeute an Farbstoff entsprechend zu steigern, hatten keinen Erfolg.

Es zeigte sich vielmehr, dass der gelbe Körper durchaus nicht etwa nur ein gelegentliches, auf fehlerhafte Arbeit zurückzuführendes Zersetzungsprodukt des Farbstoffes selbst ist, sondern sich bei der durch die Alkalibehandlung veranlassten Farbstoffbildung aus dem ursprünglichen Reactionsprodukte neben dem Farbstoffe in bestimmter Menge bildet, und dass ihm die Rolle eines constant auftretenden Nebenproduktes zukommt.

Der oben erwähnte Versuch „Einwirkung von Schwefelbromür (S_2Br_2) auf Rhodankalium bei höherer Temperatur“ lehrte, dass schliesslich — trotz unvermeidlicher Verluste in Folge der in diesem Falle noch umständlicheren Reinigung — über 30% vom Gewicht des angewendeten Rhodankaliums an

gereinigtem Kanarin (freier Farbstoff) erhalten werden konnten (100 Th. KCNS ~ ca. 60 Th. CNS.)

Die in der Versuchsanlage in Kalk bei Verwendung verschiedener technischer Rhodansalze erhaltenen Resultate waren noch etwas günstiger, und sprechen dieselben dafür, dass bei normalem Verlaufe zwei Drittel des im Rhodansalze enthaltenen Rhodans zur Bildung des eigentlichen Farbstoffes Verwerthung finden, ein Drittel des Gesammtrhodans aber zur Bildung eines constant auftretenden Nebenproduktes, welches bei der Weiterbehandlung noch weitere Zersetzung erleidet, und zum Theil als der obenerwähnte blassgelbe Körper wiedergewonnen werden kann, verbraucht wird.

Dieses Nebenprodukt, welches in Folgendem kurz als gelber Körper bezeichnet werden möge, fällt beim Ansäuern der alkalischen Filtrate vom Natronsalze des Kanarins auch wieder in sehr voluminöser Form aus, filtrirt gleichfalls ausserordentlich schlecht, sodass es beim Arbeiten im Kleinen zweckmässig durch Absitzenlassen, Dekantiren u. s. w. zu reinigen ist, und schrumpft beim Trocknen, wie der Farbstoff selbst, sehr stark zusammen, eine mattgelb gefärbte zusammengebackene Masse liefernd. Die Menge des getrockneten gelben Körpers betrug bei einigen Bestimmungen etwa ein Drittel bis kleine Hälfte des aus derselben Portion erhaltenen Farbstoffs. Das salzsaure Filtrat vom gelben Körper gab schwache Rhodanreaction und enthielt auch geringe Mengen Schwefelwasserstoff und sehr geringe Mengen einer organischen Substanz, welche jedoch nicht weiter untersucht worden ist.

Die bei verschiedenen Operationen erhaltenen derartigen Produkte (— gelber Körper —) erwiesen sich bei der Analyse zwar nicht ganz gleich zusammengesetzt; doch sind die Abweichungen keine grösseren, als sie bei technischen von verschiedenen Operationen herrührenden Produkten zu erwarten sind, und war ihnen folgendes gemeinsam: Sie enthielten ohne Ausnahme neben gebundenem Schwefel reichliche Mengen (— nie unter 20% und einzelne sogar bis über 30% —) freien Schwefels, und entwickelten alle beim andauernden Kochen mit Natronlauge in geringer Menge Ammoniak. Sie gaben ferner beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre auf 150° Cyanursäure neben Ammonsalz und viel

Schwefelwasserstoff. Wasser sowie Alkohol nahmen beim andauernden Kochen kleine Mengen des vorher vom freien Schwefel befreiten gelben Körpers auf. Aus der wässrigen Lösung schied sich beim Erkalten in minimalen Mengen ein nahezu farbloser, undeutlich krystallinischer Körper ab. Sämmtliche untersuchte Proben des gelben Körpers enthielten Kohlenstoff und Stickstoff nicht im Verhältniss der Atomgewichte, sondern im Verhältniss oder annähernd im Verhältniss 3 C:4 N. In Lösungen von kohlensauren Alkalien sowie auch von Ammoncarbonat war der ursprüngliche gelbe Körper zum grösseren Theil löslich. Beim Erhitzen der von freiem Schwefel befreiten Produkte bei Luftabschluss blieb ein gelblich gefärbtes, dem Liebig'schen rohen Mellon ähnliches Produkt übrig, welches beim Kochen mit Natronlauge noch Ammoniak entwickelte.

In Folgendem möge über die speziellere Untersuchung von zu verschiedenen Zeiten dargestellten Proben A, B, C, D des gelben Körpers berichtet werden.

Das in der Versuchsanlage in Kalk aus dem alkalischen Filtrate vom Natronsalz des Farbstoffs wieder zur Abscheidung gebrachte Produkt A, welches im getrockneten Zustande sich folgendermaassen zusammengesetzt erwies:

H = 1,38 %, C = 14,47 %, N = 21,29 %, freier S 31,33 %, gebundener S 23,55 %, Asche 4,38 %, O = 3,60 %,

ergab nach nachfolgender erschöpfender Extraction mit Schwefelkohlenstoff und mehrmals wiederholter Behandlung mit absolutem Alkohol:

H = 2,16 %, C = 20,53 %, N = 31,80 %, S = 34,52 %, Asche = 5,42 %, O = 5,57 %.

Circa 350 Grm. des ursprünglichen Produktes A wurden mit Wasser einige Stunden lang aufgekocht. Aus dem kochend heiss getrennten Filtrat schied sich nach dem Erkalten eine geringe Menge, ca. 1 Grm. einer farblosen, undeutlich krystallinischen Substanz ab, welche 40,18 % Schwefel, 34,77 % Stickstoff, 22,16 % Kohlenstoff und 2,67 % Wasserstoff ergab. (Dithiomelanurensäure würde verlangen: 22,50 % Kohlenstoff, 2,50 % Wasserstoff, 35,00 % Stickstoff, 40,00 % Schwefel.) Der unlöslich gebliebene Hauptantheil wurde nicht weiter untersucht.

Ein im hiesigen Laboratorium aus dem nach D.R.P. 101804 dargestellten, ersten technischen Reactionsprodukte $(xKCl) + (CNS)_x$ bei der Weiterverarbeitung desselben auf Farbstoff u. s. w. gewonnener gelber Körper B lieferte:

1,47 % H, 14,46 % C, 21,69 % N, 30,24 % freien S, 27,51 % gebundenen S, 0,03 % Asche, 4,60 % O,

oder auf Substanz frei von Asche und freiem Schwefel umgerechnet:

H = 2,11 %, C = 20,73 %, N = 31,11 %, S = 39,45 %, O = 6,60 %.

Das technische, vorher bei 110° getrocknete Produkt C wurde zunächst durch erschöpfende Extraction mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet von freiem Schwefel völlig befreit; (— es waren 21,02 % Schwefel, auf ursprüngliche Substanz berechnet, herausgelöst worden —). Das Rückstandsprodukt ergab darauf nach Wiedertrocknung:

	oder auf aschenfreie Substanz umgerechnet:
H = 1,89 %	H = 1,92 %
C = 19,65 „	C = 19,90 „
N = 29,17 „	N = 29,55 „
S = 40,43 „	S = 40,94 „
Asche = 1,25 „	O = 7,69 „.
O = 7,61 „	

Bei nachfolgender Behandlung mit absolutem Alkohol zeigte es sich, dass dasselbe geringere Mengen eines in Alkohol etwas leichter löslichen Antheils enthielt, vorwiegend aber aus einem in Alkohol ausserordentlich schwer löslichen, nach gewöhnlichem Begriff fast unlöslichen Körper besteht. Nach viermaligem Auslaugen waren 7,8 % der Gesammtmenge in Lösung gegangen. Der aus der alkoholischen Lösung wiedergewonnene Körper enthielt 41,62 % S und 26,39 % N. Die vollständige Analyse des in Alkohol ungelöst gebliebenen Produktes ergab dagegen folgende Werthe:

	oder auf aschenfreie Substanz umgerechnet:
H = 2,13 %	H = 2,15 %
C = 20,58 „	C = 20,81 „
N = 29,45 „	N = 29,78 „
S = 37,85 „	S = 38,27 „
Asche = 1,12 „	O = 8,99 „.
O = 8,87 „	

Diese in Alkohol ungelöst gebliebene Substanz löste sich zum Theil beim Kochen mit einer Ammoniumcarbonatlösung; das aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder freigemachte Produkt ergab:

	I.	II.
H =	2,41 %	2,34 %
C =	20,81 „	20,50 „
N =	32,20 „	32,92 „
S =	37,09 „	36,80 „
Asche =	Spur.	

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf ca. 160° fand unter Abspaltung beträchtlicher Mengen von Schwefelwasserstoff eine reichliche Cyanursäurebildung statt.

Vom vorher bei 110° getrockneten technischen Produkt D, welches insgesammt

1,31 % H, 15,50 % C, 23,30 % N, 54,57 % S, 1,48 % Asche, 3,84 % O

ergeben hatte, wurden 130,2 Grm. zunächst im Soxhlet mit frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff erschöpfend extrahirt; hierbei gingen 22,52 % freier Schwefel in Lösung, so dass sich für das von diesem befreite Produkt folgende Zusammensetzung ergab:

H = 1,72, C = 20,39, N = 30,66, S = 42,17, O = 5,06.

Dasselbe wurde darauf im Soxhlet'schen Extractionsapparate noch einige Tage lang mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich zunächst eine geringe Menge freien Schwefels, nach Einengen eine grössere Menge, ca. 3 Grm., einer gelben krystallisirten Substanz ab, die auch noch etwas freien Schwefel an Schwefelkohlenstoff abgab und 1,08 % H, 14,06 % C, 14,61 % N, 70,58 % S und 1,29 % Asche enthielt. (Diese Zahlen dürften auf Persulfocyansäure hinweisen).

Ein Theil des verbliebenen Extractionsrückstandes wurde darauf in kleineren Portionen im Kölbchen noch weiter mit Alkohol ausgelaugt und gingen von demselben nach zehnmaligem Aufkochen mit frischen Portionen Alkohol noch ca. 14 %, bei einer zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Bestimmung 15,9 % in Lösung.

Beim Abdestilliren des Alkohols der letzteren vereinigten Lösungen schied sich nach und nach ein gelb gefärbtes Produkt ab, welches 21,54 % Stickstoff und 51,83 % Schwefel enthielt, während der schliesslich verbliebene Extractionsrückstand 36,29 % Schwefel und 31,57 % Stickstoff lieferte. Eine bei einer anderen in gleicher Weise durchgeführten Extraction in die alkoholische Lösung übergegangene, der obigen ähnliche Substanz zeigte folgende Zusammensetzung: H = 1,75 %, C = 16,38 %, N = 22,15 %, S = 53,48 %. Das nur im Soxhlet bei Anwendung der oben angegebenen Menge zuerst mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit Alkohol extrahirte Produkt ergab hingegen:

		oder auf aschenfreie Substanz umgerechnet:	
H =	2,13 %	H =	2,15 %
C =	20,50 „	C =	20,73 „
N =	31,14 „	N =	31,49 „
S =	36,95 „	S =	37,37 „
Asche =	1,13 „	O =	8,26 „.
O =	8,15 „		

Es hat somit bei weiter fortgesetzter Extraction immer noch eine geringe Verminderung des Schwefelgehaltes stattgefunden.

Ein Theil der mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit absolutem Alkohol extrahirten Substanz wurde unter mässiger Erwärmung mit einer verdünnten Sodalösung behandelt. Aus der von einem geringen Rückstand abfiltrirten Lösung schied Salzsäure wiederum eine gelbe, schleimig-voluminöse Substanz ab, welche nach Auswaschen und Wiedertrocknen 2,29 % H, 20,71 % C, 31,69 % N, 36,50 % S und 0,23 % Asche lieferte.

Concentrirte Salzsäure spaltet beim Erhitzen des mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol extrahirten Produktes im Einschlussrohre auf ca. 160° Schwefelwasserstoff ab unter Bildung von Cyanursäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter gleichzeitiger Behandlung mit Thierkohle und darauffolgendem Trocknen zu constantem Gewichte:

2,45 % H, 27,83 % C, 32,42 % N

ergab, während die Theorie für wasserfreie Cyanursäure 2,33 % H, 27,91 % C, 32,56 % N, 37,21 % O fordert.

Ca. 6 Grm. des mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit Alkohol im Soxhlet extrahirten Produktes D wurden einen halben Tag lang mit frisch bereitetem Schwefelammon im Einschlussrohr in der Dampfkanone erhitzt. Das Rohr hatte nach dem Erkalten keinen Druck.

Nachdem der Gesammtröhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft worden war, wurde der Rückstand mit kochendem Wasser aufgenommen, in welchem sich derselbe bis auf einen kleinen Rest, der neben organischer Substanz auch freien Schwefel enthielt, löste; aus der erkalteten wässrigen Lösung schied sich ein weisser, voluminöser, undeutlich krystallinischer Körper aus, welcher bei der Analyse die Zahlen: H = 3,64, C = 25,55, S = 19,09, N = 49,40 ergab und die Eigenschaften des Thioammelins

$$(CN)_3\begin{matrix}(NH_2)_2\\SH\end{matrix}$$

zeigte. Dasselbe verlangt allerdings 3,49 % H, 25,17 % C, 22,38 % S, 48,95 % N. Es enthält darum das vorliegende Produkt wahrscheinlich auch etwas Ammelin, welches in Folge Austausches des Hydrosulfids durch Hydroxyd aus ursprünglich vorhanden gewesenem Thioammelin entstanden sein dürfte.[1])

---

[1]) Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass die Kjeldahl'sche Methode bei gewöhnlicher Ausführung nicht den gesammten Stickstoff des Thioammelins liefert. Die oben angegebene Zahl ist nach der

Eine andere Partie des gelben Körpers D wurde mehrere Tage lang im Einschlussrohre mit einer Kaliumhydrosulfidlösung in der Dampfkanone erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Enddruck vorhanden. Nach Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser und Erwärmen blieb nur ein kleiner Theil ungelöst. Darauf wurde zur filtrirten Kalilösung überschüssige Salzsäure hinzugefügt, der Schwefelwasserstoff verjagt, von etwas ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und das salzsaure Filtrat zum Krystallisiren eingedampft.

Zuerst schied sich eine geringe Menge einer gelb gefärbten, nicht näher untersuchten krystallinischen, später eine farblose krystallinische Substanz ab; es schien auch, als ob beim längeren Erhitzen der mattgelb gefärbten krystallisirten Substanz mit Salzsäure dieselbe zerstört werde, und eine weitere Umwandlung in die farblose stattfände. Die farblose, krystallisirte Substanz war saurer Natur, gab leichtlösliche Alkalisalze, desgleichen ein lösliches Barytsalz. Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte, derartige krystallisirte, bei 110° getrocknete, farblose Produkte (— in beiden Fällen war die salzsaure Lösung durch Kochen eingeengt worden —) enthielten:

	I.	II.
H =	2,65 %	2,59 %
C =	22,18 „	21,97 „
S =	39,14 „	39,67 „
N =	28,85 „	33,19 „
Asche =	0,12 „	nicht bestimmt.

(Die Stickstoffbestimmungen in beiden Fällen nach Dumas durchgeführt.)

Die Zahlen unter II kommen denjenigen für Dithiomelanurensäure

$$(CN)_3\begin{matrix}SH\\SH\\NH_2\end{matrix},$$

welche 2,50% H, 22,50% C, 35,00% N, 40,00% S verlangt, ziemlich nahe. Das Produkt I weist allerdings einen etwas

Dumas'schen Methode bestimmt. (Bei ca. 6stündigem Erhitzen mit überschüssiger Phosphorschwefelsäure wurden auch nur bis zu 47,0 % Stickstoff gefunden, doch wurde auch in diesem Falle bei vorsichtigstem Destilliren die vorgelegte Normalschwefelsäure noch etwas trübe; beim Arbeiten in der üblichen Weise blieb die ermittelte Stickstoffmenge beträchtlich hinter dem wirklichen Gehalt zurück.)

geringeren Stickstoffgehalt auf und enthält auch 2,58% Sauerstoff. Aber gerade in Hinsicht auf die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials einerseits und auf die oben beschriebene Thioammelinbildung andererseits dürfte wohl die Annahme der Wirklichkeit am nächsten kommen, dass bei diesem Produkt vielleicht in Folge zu langen Erhitzens im Rohr oder auch beim Einengen der salzsauren Lösung zur Krystallisation ein partieller Ersatz der Amidgruppe der ursprünglich vorhandenen Dithiomelanurensäure durch eine Hydroxylgruppe stattgefunden habe.

Die Zahlen für die oben angeführten aus C und D nach Vorbehandlung mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol mittelst kohlensaurem Ammon bezw. kohlensaurem Natrium in Lösung gebrachten und aus derselben durch Salzsäure wieder ausgefällten Produkte entsprechen am besten der einfachsten Formel $H_4C_3N_4S_2O$, und weichen auch die für die technischen Produkte C und D gefundenen Werthe eigentlich nur im Schwefelgehalte, der ca. 1% bezw. 2% zu hoch gefunden wurde, merklicher von ihr ab.

Berechnet für $H_4C_3N_4S_2O$:		Produkt C aus Lösung in kohlensaurem Ammon wieder ausgefällt:		Produkt D aus Lösung in kohlensaurem Natron:	Ursprüngliches Produkt C aschenfrei:	Ursprüngliches Produkt D aschenfrei:
H	2,27	2,41	2,34	2,29	2,13	2,15
C	20,45	20,81	20,50	20,71	20,38	20,73
N	31,82	32,20	32,92	31,69	29,78	31,49
S	36,36	37,09	36,80	36,50	38,27	37,37
O	9,09	6,49	7,44	8,81	8,99	8,26

Die Formel $H_4C_3N_4S_2O$ gestattet zugleich, die Umwandlung des gelben Körpers in Dithiomelanurensäure wie in Thioammelin in einfachster Weise durch Gleichungen zu veranschaulichen, und würde z. B. die Bildung der Dithiomelanurensäure folgendem einfachen unter Schwefelabscheidung vor sich gehenden Reductionsprocesse entsprechen:

$$\underset{\text{gelber Körper}}{H_4C_3N_4S_2O} + H_2S = S + H_2O + \underset{\text{Dithiomelanurensäure.}}{H_4C_3N_4S_2}$$

(In der That scheidet sich bei der Zerlegung der alkalischen Lösung unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefel in ziemlichen Mengen ab.)

Die Bildung des Thioammelins aus dem gelben Körper beim Behandeln desselben mit Schwefelammon wie auch mit Ammoniak im Einschlussrohre bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur wäre alsdann folgendermassen zu formuliren:

$$\underset{\text{gelber Körper}}{H_4C_3N_4S_2O} + NH_3 = S + H_2O + \underset{\text{Thioammelin.}}{H_5C_3N_5S}$$

Weitere Aufschlüsse über die chemische Natur des Hauptbestandtheils des gelben Körpers wird die Untersuchung einiger Salze und anderer Reactionsprodukte desselben bringen. Nach den physikalischen Eigenschaften (amorpher Charakter, Schleimigkeit) des ursprünglichen Fällungsproduktes ist es auch nicht ausgeschlossen, dass die wirkliche Molekularformel das Doppelte oder ein Mehrfaches der obigen, den einfachsten Atomverhältnissen entsprechenden, einfachsten Formel sein wird.

Dass aber im gelben Körper ganz andere Bindungsverhältnisse bestehen, wie in der aus ihm in einfachster Weise entstehenden Dithiomelanurensäure oder im Thioammelin, dürfte sowohl aus dem Gefärbtsein jenes Produktes, als auch aus dem verschiedenen Verhalten desselben bei der Salzbildung gegenüber der Dithiomelanurensäure, insbesondere aber auch aus dem verschiedenen Verhalten gegen rauchende Salpetersäure zu folgern sein. Während beim Zusammentreffen von rother rauchender Salpetersäure mit Dithiomelanurensäure, sowie Thioammelin nur eine ganz schwache Erwärmung stattfindet, tritt zwischen dem gelben Körper (bezw. Hauptbestandtheil desselben) und der rauchenden Salpetersäure heftigste Reaction, oft von Feuererscheinung begleitet, ein.

D) Betrachtungen über die Bildung des gelben Farbstoffs (Kanarin) neben gelbem Körper (Nichtfarbstoff) aus dem ersten Reactionsprodukte (Schwefelcyan).

Unter Beibehaltung der oben entwickelten einfachsten empirischen Formeln für Kanarin und den als Nebenprodukt auftretenden gelben Körper können die beiden Hauptphasen der Bildung des gelben Farbstoffes aus Rhodansalzen nach D. R. P. 101804 durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht werden:

I. $xKSCN + xCl = xKCl + x(CNS)x$

II. $(CNS)_{12} + 5H_2O = \underset{\text{freier Farbstoff (Kanarin)}}{H_6C_8N_8S_7O} + \underset{\text{gelber Körper (Nichtfarbstoff)}}{H_4C_8N_4S_2O} + COS + SO_2 + S,$

bezw. IIb. $(CNS)_{12} + 6H_2O = H_6C_8N_8S_7O + H_4C_8N_4S_2O + COS + H_2S_2O_3.$

Dieselben lassen das thatsächlich beobachtete Mengenverhältniss zwischen eigentlichem Farbstoff und gelbem Körper voraussehen (— Ausbeute an gelbem Körper betrug laut oben in einigen beobachteten Fällen ca. $^1/_3$ bis kleine Hälfte vom eigentlichen Farbstoff —!). Sie erklären zugleich das reichliche Auftreten von freiem Schwefel im ursprünglichen rohen gelben Körper, der dann als das Produkt der gegenseitigen Einwirkung der Thionthiolkohlensäure H_2CS_2O und der schwefligen Säure anzusprechen ist, welche bei der Zersetzung des in der alkalischen Lösung neben einander befindlichen oxythiokohlensauren und schwefligsauren bezw. unterschwefligsauren Alkalis entstehen.

Nach $2\,COS + SO_2 = 2\,CO_2 + 3\,S$ bezw. $2\,COS + H_2S_2O_3 = H_2O + 4\,S + 2\,CO_2$ wäre freilich zu erwarten, dass die Hälfte des nach II auftretenden Schwefeldioxydes unverbraucht bliebe. Bei im Kleinen durchgeführten Versuchen konnte allerdings beim Wiederansäuern des mit Alkali vorschriftsmässig behandelten Reactionsproduktes schweflige Säure nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden; es ist aber wohl auch möglich, dass dieser Rest der schwefligen Säure beim Ansäuern durch Nebenprocesse (eventuell durch Einwirkung auf den gelben Körper selbst unter Verminderung der Ausbeute an demselben u. s. w.) zum Verschwinden gebracht wird.

Das in der erwärmten Kugelmühle in der oben angegebenen Weise dargestellte Schwefelcyanprodukt, welches nach Art seiner Darstellung wasserstofffrei und der empirischen Formel $(CNS)_x$ entsprechend zusammengesetzt sein muss[1]), lieferte bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre ebenfalls Cyanursäure; es dürfte deshalb wie der eigentliche Farbstoff, sowie auch der zuletzt behandelte

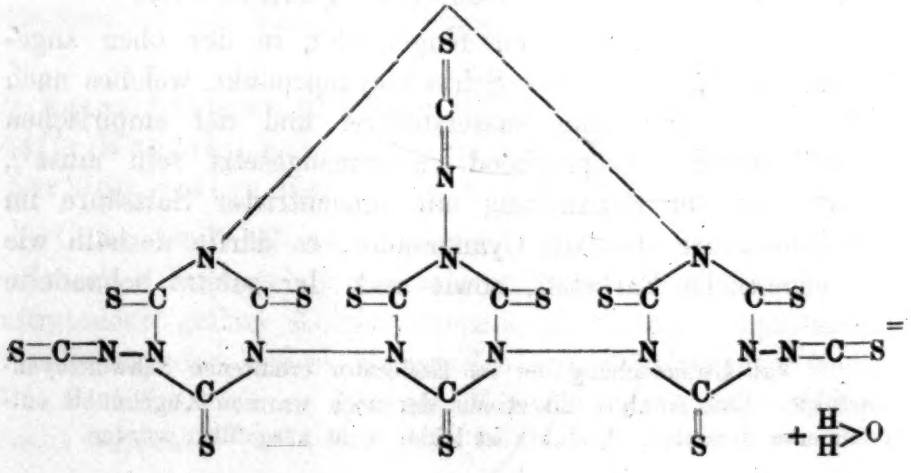
[1]) Vgl. Untersuchung der im Exsiccator erhaltenen Schwefelcyanprodukte. Eine Analyse direct aus der noch warmen Kugelmühle entnommener derartiger Produkte ist leider nicht ausgeführt worden.

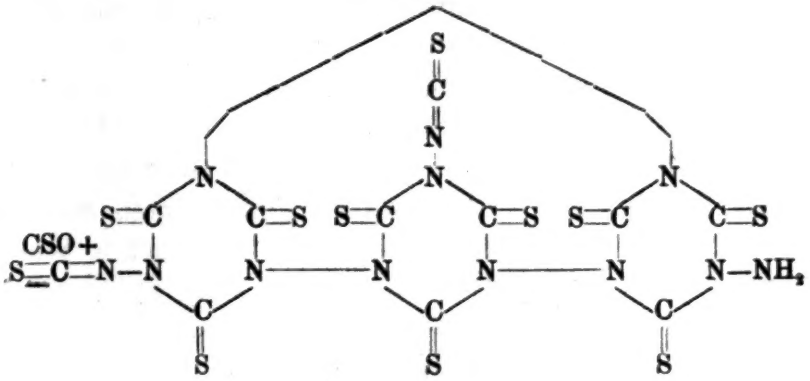
gelbe Körper als ein Cyanurderivat anzusprechen sein. Es enthält, weil auf einfachste Weise aus Rhodanid entstanden, wahrscheinlich den echten Cyanurring (Triazinring).

Die für das Schwefelcyan in Gleichung II angenommene Formel $(CNS)_{12}$ ist übrigens die einfachste Molekularformel, welche zur Erklärung der oben erörterten quantitativen Spaltungsverhältnisse in Farbstoff und gelben Körper in Betracht kommen kann. Sie umfasst u. A. auch die (— etwa den konjugirten Benzolhomologen vergleichbaren, vorläufig so zu nennenden —) konjugirten Trithiocyanurtrirhodanide. Aus der so überaus einfachen Entstehungsweise aus Rhodanid, wie auch aus der Abspaltbarkeit von Cyanursäure dürfte zu folgern sein, dass in dem in der erwärmten Kugelmühle erhaltenen Schwefelcyan ein derartiges symmetrisches Produkt mit echten Cyanurringen und wirklichen Rhodangruppen vorliegt, andererseits spricht aber gerade auch die Farbstoffbildung dafür, dass bei der Behandlung desselben mit alkalischen Lösungen Umwandlung des echten Cyanurrings und vielleicht auch des Rhodans der Seitenketten in die andere Form stattfindet.

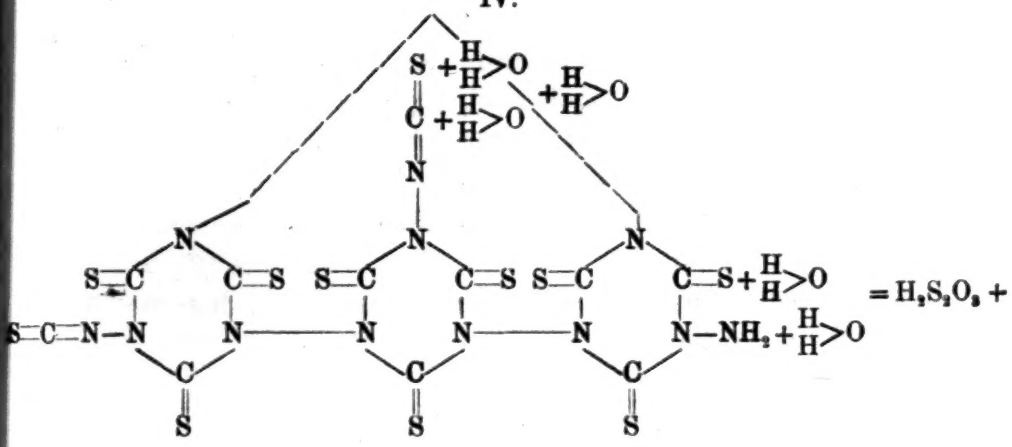
Unter diesen Annahmen nnd Gesichtspunkten können alsdann die für die nachfolgenden Gleichungen in Anwendung gebrachten aufgelösten Formeln, bei denen der Kürze halber der Isocyanurring von vornherein benützt werden soll, in erster Linie geeignet erscheinen, einen weiteren Einblick in die bei der Bildung des wirklichen Farbstoffs stattfindenden Umsetzungen zu ermöglichen.

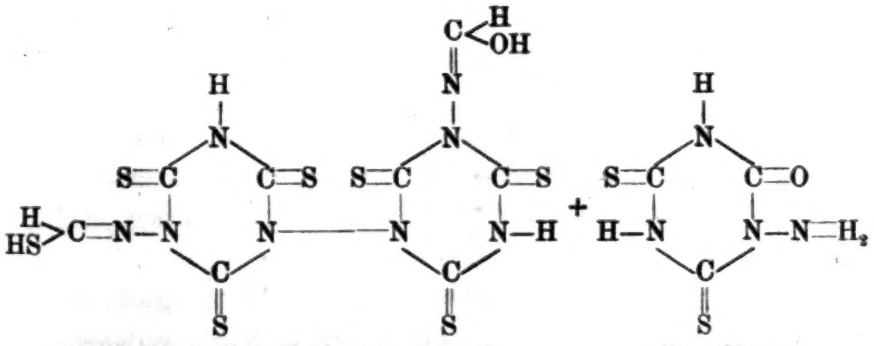
III.





IV.





eigentlicher gelber Farbstoff (Kanarin) gelber Körper.

Die in Gleichung IV entwickelte aufgelöste Formel für den eigentlichen Farbstoff trägt auch der Thatsache Rechnung, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen nur ein Drittel der vorhandenen Wasserstoffatome zur eigentlichen Salzbildung überhaupt disponirt und der Säurecharakter ein sehr schwacher ist.

Der der Gleichung III entsprechende Process vollzieht sich sogar schon, wenigstens theilweise, wenn das erste

Reactionsprodukt aus der erwärmten Kugelmühle mit Wasser allein zum Kochen erhitzt wird. Es entsteht dabei zwar nur in kleinen Mengen aber kontinuirlich Schwefelwasserstoff, jedenfalls als Zersetzungsprodukt des Kohlenoxysulfides. Die durch Behandeln mit warmem bezw. kochendem Wasser vom Chlorid befreiten und bei 110°—120° wieder getrockneten Schwefelcyanprodukte (— von hellrothgelber Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, wohl aber löslich in concentrirter Schwefelsäure, in überschüssigen, verdünnten Alkalilaugen, in etwas geringerem Grade auch in wässrigem Ammoniak —) erwiesen sich stets wasserstoffhaltig; auch war das Kohlenstoffstickstoffverhältniss nicht mehr dasjenige der Atomgewichte, sondern es wurde der Stickstoff und zwar sowohl nach Dumas als auch nach Kjeldahl stets um ein geringes höher gefunden, als diesem Verhältniss entspricht. Ein aus Rhodankalium gewonnenes Produkt dieser Art (α), bei welchem die Auslaugung mit lauwarmem Wasser vorgenommen worden war, und ein aus Rhodancalcium erhaltenes (β), welches mit kochendem Wasser ausgelaugt worden war, lieferten folgende Mittelwerthe:

α)	β)
H = 0,78 %	H = 0,97 %
C = 19,40 „	C = 19,08 „
N = 25,79 „	N = 25,54 „
S = 48,80 „	S = 50,75 „
Asche = 4,45 „	Asche = 2,35 „.

Durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff konnten aus β nur 0,12% freier Schwefel erhalten werden, also eine Menge, die für die Beurtheilung des Processes ganz ausser Acht zu lassen ist.

Bei Umrechnung auf aschenfreie Substanz ergiebt sich für

α)	β)	$H_2C_{11}N_{12}S_{11}$ verlangt:
H = 0,82 %	H = 0,90 %	H = 0,31 %
C = 20,30 „	C = 19,64 „	C = 20,18 „
N = 26,99 „	N = 26,26 „	N = 25,69 „
S = 51,07 „	S = 51,97 „	S = 53,82 „.

Der directe Nachweis des Kohlenoxysulfides beim Kochen, allerdings älterer und längere Zeit gestandener derartiger chloralciumhaltiger und stark feucht gewordener erster Reactionsprodukte, ist zwar noch nicht mit Sicherheit gelungen, doch

dürfte für eine Abspaltung von Kohlenoxysulfid auch der an Xanthogensäure oder Xanthogenate erinnernde Geruch sprechen, welcher beim Kochen derartiger erster Einwirkungsprodukte mit Alkohol auftritt. Dass Wasser bei andauerndem Kochen auf das erste Reactionsprodukt noch weiter einwirkt, ist nach vorläufigen Beobachtungen, bei denen auch eine gewisse Wasserstoff- und Sauerstoffaufnahme constatirt werden konnte, als wahrscheinlich anzunehmen. Eigentlicher freier Farbstoff konnte aber dabei nicht erhalten werden. Derselbe tritt sicher erst bei der Behandlung mit alkalischen Lösungen auf, durch welche zugleich Umlagerungen hervorgerufen werden dürften. Nach Entfernung des Chlorkaliums bezw. Chlorcalciums noch stundenlang mit Wasser aufgekochte erste Reactionsprodukte unterschieden sich in Bezug auf die eigentliche Farbstoffbildung bei der Nachbehandlung mit Kalilauge aber nicht wesentlich von Produkten, welche nur mit kaltem Wasser ausgelaugt worden waren.

Als vorher mit kaltem Wasser ausgelaugtes und wieder getrocknetes erstes Reactionsprodukt mit etwa der zehnfachen Menge Wasser im Einschlussrohr mehrere Stunden lang auf 180°—200° erhitzt worden war, hatten sich tiefer gehende Veränderungen eingestellt. Es war Schwefelwasserstoff abgespalten worden, in Folge dessen auch Druck vorhanden; die wässrige Lösung zeigte Rhodanreaction. Durch wiederholte Nachbehandlung mit kochendem Wasser konnte ca. $^1/_3$ der ursprünglich angewendeten Menge in Lösung gebracht werden. Aus der erkalteten wässrigen Lösung schied sich eine kleinflockig voluminöse, undeutlich krystallinische Substanz ab, welche 6,70% Schwefel ergab; im unlöslich gebliebenen Produkte waren merkliche Mengen freien Schwefels enthalten.

Bei Behandlung kleinerer Mengen mit Wasser vorher ausgelaugten Reactionsproduktes mit Pottasche- bezw. Sodalösung (und zwar ohne Druck) fand übrigens gleichfalls eine Spaltung des ersten Reactionsproduktes in ca. $^2/_3$ eigentlichen Farbstoff und $^1/_3$ gelben Körper statt.

Einige untersuchte erste Reactionsprodukte, welche beim Abkühlen in der Kugelmühle und nachherigem längeren Stehen allerdings etwas feucht geworden waren (— ein chloralciumhaltiges Produkt hatte schliesslich sogar ca. 20% Wasser auf-

genommen —), ergaben bei der Analyse das Kohlenstoffstickstoffschwefelverhältniss sehr annähernd demjenigen der Atomgewichte und auf ein Aequivalent (CNS) annähernd ein Aequivalent Metallchlorid.

Als im Exsiccator in der eingangs dieses Abschnittes angegebenen Weise auf 9,7 Grm. getrockneten und aufs feinste gepulverten chemisch reinen Rhodankaliums 2,6 Ccm. = 8,0 Grm. getrockneten Broms zur Einwirkung gebracht wurden, entstanden im Mittel einiger Versuche 17,8 Grm. Reactionsprodukt

Dasselbe ergab:	Berechnet für KBr.CNS:
KBr = 68,17 %	KBr = 67,22 %
H = 0,18 „	H = 0,00 „
C = 6,30 „	C = 6,78 „
N = 7,91 „	N = 7,91 „
S = 17,35 „	S = 18,08 „.

Der wässrige Auszug desselben hatte allerdings eine ganz schwach saure Reaction angenommen.

Oben ist bereits darauf hingewiesen worden, dass derartig hergestellte Schwefelcyanprodukte für die Gewinnung des gelben Farbstoffes nicht geeignet sind. Sie lieferten viel geringere Ausbeute an denselben, als die in der erwärmten Kugelmühle erhaltenen, und war es z. B. schon von vornherein nicht möglich, sie unter Verhältnissen in Kalilauge völlig zu lösen, unter denen dies bei den unter Erwärmung hergestellten leicht gelingt. Es dürften demnach die bei verschiedenen Temperaturen erhältlichen eigentlichen Schwefelcyanprodukte bezw. Doppelverbindungen derselben mit Chlorkalium bezw. Chlorcalcium chemisch verschiedene Substanzen sein.

Die wesentlichsten Resultate der im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen lassen sich in folgendem kurz zusammenfassen:

Bei Einwirkung äquivalenter Mengen trockenen Halogens auf trockne Rhodanide der Alkalien oder Erdalkalien entstehen, wenn zugleich für möglichst gleichmässigen Verlauf der Reaction Sorge getragen wird, neben Alkali- bezw. Erdalkalihaloïds wasserstofffreie wirkliche Schwefelcyanprodukte bezw. lose Doppelverbindungen derselben mit dem betreffenden Chlorid.

Bei verschiedenen Temperaturen scheinen sich verschiedene isomere bezw. polymere Modificationen des Schwefelcyans zu

bilden. Nur die bei Temperaturen von ca. 150° und etwas darüber erhaltene Modification liefert bei nachfolgender Alkalibehandlung den gelben Farbstoff (Kanarin) in guter, nach Versuchen bis zu ca. 40% des angewandten Rhodanids betragender Ausbeute.

Die Bildung des Kanarins entspricht den Gleichungen:

1. $xKSCN + xCl = xKCl + (CNS)x$,
2. $(CNS)_{12} + 6H_2O = \underset{\text{Kanarin}}{H_6C_8N_8S_7O} + \underset{\text{gelber Körper (Nichtfarbstoff)}}{H_4C_8N_4S_2O} + COS + H_2S_2O_3$

Der neben dem Kanarin constant, aber in geringerer Menge als dieses (zu ein Drittel bis zur kleinen Hälfte) auftretende gelbe Körper steht in naher Beziehung zur Dithiomelanurensäure. Der mit dem gelben Körper bei der Zersetzung der alkalischen Filtrate vom Natronsalze des Farbstoffs durch Salzsäure sich abscheidende freie Schwefel ist ein secundäres Produkt; seine Bildung erklärt sich nach:

$$2COS + H_2S_2O_3 = H_2O + 4S + 2CO_2.$$

Das sogenannte Pseudoschwefelcyan, welches aus wässrigen Lösungen von Rhodaniden durch Halogene, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, Persulfate u. s. w. ausgefällt wird, ist völlig verschieden von den eigentlichen Schwefelcyanprodukten und enthält als wesentliche Bestandtheile auch Wasserstoff sowie Sauerstoff. — Die direct ausgefällten Pseudoschwefelcyanprodukte sind keine einheitlichen Körper. Bei den verschiedenen Bereitungsweisen werden dieselben in verschiedener Ausbeute[1]) von etwas verschiedener Zusammensetzung und etwas verschiedenen Eigenschaften erhalten.

Die Bildung des Pseudoschwefelcyans ist kein einfacher Process. Es ist zum Theil auch das Lösungswasser daran betheiligt, und es verlaufen dabei verschiedene Reactionen — und zwar bei den verschiedenen zur Einwirkung gelangenden Agentien auch in verschiedenem Betrage — nebeneinander. Es kommt dabei aber auch auf die Mengenverhältnisse an, und kann durch einen Ueberschuss des zur Einwirkung gebrachten Körpers ein Theil des bereits gebildeten Pseudoschwefelcyans

[1]) Die geringsten Ausbeuten liefern Wasserstoffsuperoxyd, sowie Persulfate.

wieder zerstört werden. Ein Theil des Rhodans wird stets in wasserlösliche Produkte umgewandelt (Blausäure, Ammoniak, Schwefelsäure, Persulfocyansäure u. s. w.).

Die aus den Pseudoschwefelcyanprodukten verschiedenster Herkunft bei nachfolgender Behandlung mit Alkalien u. s. w. erhaltenen Farbstoffprodukte erwiesen sich sämmtlich sowohl unter sich, als auch mit dem nach D. R. P. 101804 erhaltenen gelben Farbstoff (Kanarin) identisch. Nur war die Ausbeute an Farbstoff aus Pseudoschwefelcyanen eine sehr geringe, sie betrug im günstigsten Falle noch nicht 10% des angewendeten Pseudoschwefelcyans[1]), meist aber viel weniger.

Pseudoschwefelcyan und der eigentliche substantive Baumwollfarbstoff Kanarin sind wesentlich verschiedene chemische Körper. Letzterer entsteht überhaupt erst bei Behandlung der Pseudoschwefelcyanprodukte mit alkalischen Lösungen. Aus dem alkalischen Filtrate des hierbei ausfallenden Natronsalzes des Farbstoffs scheidet verdünnte Säure wiederum freien Schwefel und einen gleichfalls amorphen und zunächst auch schleimig voluminös ausfallenden gelben Körper, welcher keine Farbstoffnatur besitzt, aus. Die Mengen desselben betragen stets das Mehrfache derjenigen des zugleich erhaltenen Farbstoffs, während bei gleicher Behandlung des eigentlichen wasserstofffreien Schwefelcyans der eigentliche Farbstoff (das Kanarin) das Hauptreactionsprodukt ist.

Die aus den verschiedenen Pseudoschwefelcyanen erhaltenen Produkte, welche oben als gelber Körper (Nichtfarbstoff) bezeichnet wurden, zeigten fast die gleiche Zusammensetzung, im allgemeinen auch ein gleiches Verhalten, und war auch die Ausbeute an denselben (auf angewendetes Rhodanid bezogen) in den meisten Fällen annähernd dieselbe. Der Stickstoffgehalt derselben ist höher, als der gleichen Anzahl Atome Kohlenstoff und Stickstoff entsprechen würde. Ihre Zusammensetzung weicht merklich ab von derjenigen des ihnen im allgemeinen ähnlichen gelben Körpers, welcher in analoger Weise aus dem eigentlichen wasserstofffreien Schwefelcyan entsteht, und dessen wesentlichem Bestandtheile die oben entwickelte Formel $H_4C_3N_4S_2O$ zukommt.

---

[1]) Also noch nicht 4% vom angewandten Rhodanid.

Da das eigentliche Schwefelcyan, $(CNS)_x$, und die auf die verschiedensten Weisen dargestellten Pseudoschwefelcyane bei gleicher Behandlung denselben Farbstoff, aber in so verschiedenen Ausbeuten liefern, dass er im ersteren Falle das Hauptumsetzungsprodukt ausmacht, bei der Bildung aus Pseudoschwefelcyanprodukten aber nur als untergeordnetes Nebenprodukt angesprochen werden kann, gewinnt die Annahme höchste Wahrscheinlichkeit, dass in den oben bereits als Gemenge gekennzeichneten ursprünglichen Pseudoschwefelcyanen gewisse, aber nur geringe Mengen des wasserstofffreien Schwefelcyans, $(CNS)_x$, mit enthalten sind, und überhaupt nur dieses an der Bildung der geringen Mengen Kanarins aus Pseudoschwefelcyan betheiligt ist. Dasselbe, ursprünglich gleichfalls z. B. nach der Formel $xKSCN + xCl = xKCl + (CNS)_x$ u. s. w. entstanden, dürfte von anderem gleichzeitig und in reichlicherer Menge ausgefällten Reactionsprodukte eingehüllt und dadurch vor weiterer Umsetzung geschützt worden sein.

Die von Jamieson zuerst gemachte Beobachtung, dass das mittelst Chlor ausgefällte Pseudoschwefelcyan beim Kochen mit Wasser sauerstoffreicher wird, ist — zum grössten Theil wenigstens — vielleicht gleichfalls auf einen Gehalt an wirklichem Schwefelcyan, $(CNS)_x$, welches, wie oben gezeigt wurde, beim Kochen mit Wasser Wasserstoff und Sauerstoff aufzunehmen vermag, zurückzuführen.

Die in concentrirter Schwefelsäure gelöst gewesenen und durch Wasser wieder ausgefällten Produkte sind mit den ursprünglichen Pseudoschwefelcyanprodukten nicht mehr identisch; sie sind sauerstoffärmer als diese, bezw. auch, wie z. B. die entsprechende Weiterbehandlung der ursprünglichen mit den äquivalenten Mengen Halogen ausgefällten Pseudoschwefelcyanprodukte lehrte, sauerstofffrei. Der Wasserstoffgehalt sämmtlicher aus der schwefelsauren Lösung wieder ausgefällten Produkte war ein geringerer als bei den ursprünglichen Pseudoschwefelcyanen. Sie lieferten bei Alkalibehandlung wiederum, aber scheinbar noch geringere Mengen Farbstoff als die ursprünglichen Produkte.

Daraus dürfte zu folgern sein, dass bei der Schwefelsäurebehandlung eine Anhydrisirung wenigstens des einen Theils des ursprünglichen Körpers stattfindet, dass aber in dem durch

Wasser wieder ausgefällten Gesammtprodukt auch noch eigentliches Schwefelcyan, $(CNS)_x$, vorhanden ist.

Der Hauptbestandtheil des ursprünglichen Pseudoschwefelcyans und der Hauptbestandtheil des aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser wieder ausgefällten Produktes sind dann aber gleichfalls als verschiedene chemische Körper anzusprechen. Letzterer ist ein Anhydrid des ersteren.

Dem Hauptbestandtheile des anhydrischen Produktes dürfte die von Völckel für das — seiner Ansicht nach — durch die Schwefelsäurebehandlung gereinigte Pseudoschwefelcyan vorgeschlagene Formel $H_2C_4N_4S_4$, dem Hauptbestandtheile der ursprünglichen Pseudoschwefelcyanprodukte aber die Formel $H_4C_4N_4S_4O$ zuzusprechen sein, welche Jamieson für das durch Ausfällung mittelst Chlor direct erhaltene Pseudoschwefelcyan annahm.

Dem gelben Farbstoff aus Rhodansalzen (Kanarin) kommt die empirische Formel $H_6C_8N_8S_7O$ oder ein Mehrfaches derselben zu. Er giebt bei geeigneter Behandlung Cyanursäure als Spaltungsprodukt und dürfte als ein konjugirtes Isotrithiocyanurderivat aufzufassen sein. Die zur Salzbildung unter gewöhnlichen Verhältnissen qualificirten Wasserstoffatome sind wahrscheinlich diejenigen, welche an den Isocyanurringen direct ansitzen.

Aus den obigen Darlegungen dürfte der weitere Schluss zu ziehen sein, dass nach den für die directe Erzeugung des Rhodangelbs aus Rhodansalzen auf der Faser selbst vorgeschlagenen Methoden sich zunächst Pseudoschwefelcyan auf der Faser niederschlagen wird, dieses aber bei eventueller Nachbehandlung mit alkalischen Lösungen — und zwar in Folge der feinen Vertheilung eventuell bereits bei gewöhnlicher Temperatur — eine Umwandlung in eigentliches Kanarin ($H_6C_8N_8S_7O$) erfahren kann.

Chemisches Laboratorium der Technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Zur Kenntniss der Chemie des Akridins[1]);

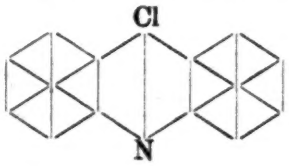
von

Alb. Edinger und **W. Arnold.**

(Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium.)

(Schluss.)

Mesochlorakridin aus Thioakridin,



Behandelt man Thioakridon mit Phosphorpentachlorid, so erhält man glatt das Gräbe'sche ms-Chlorakridin. Es wurde erwähnte Reaction nicht nur zu einer bequemen Darstellungsmethode für diesen Körper, sondern sie erbrachte auch den Beweis für die Mesostellung des Schwefels im Thioakridon. Die Chlorirung wird nach folgendem Verfahren durchgeführt:

2 Grm. Thioakridon werden mit 5 Grm. Phosphorpentachlorid und 2,5 Grm. Phosphoroxychlorid, das hauptsächlich als Lösungsmittel wirkt, im Oelbad langsam auf 120°—130° erhitzt; nach etwa 20 Minuten ist die Reaction beendet; es zeigt sich dies daran, dass das gebildete Chlorprodukt zu sublimiren beginnt. Man entfernt jetzt den Luftkühler und verjagt das flüssige Oxychlorid durch Erwärmen. Das erkaltete Reactionsprodukt wird einige Male mit kalter 10—15procent. Salzsäure ausgezogen. Die klaren rothbraunen Auszüge werden unter Eiskühlung mit Ammoniak übersättigt. Das Fällungsprodukt wird in wenig warmem Alkohol aufgenommen; man fügt nun so lange heisses Wasser hinzu, bis die sich bildende Trübung nur sehr langsam verschwindet. Dieser verdünnten Lösung werden einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt, die zur Neutralisation von etwa sich abspaltender Salzsäure dienen sollen. Auf diese Weise erhält man schöne Nadeln vom Schmelzp. 119°, die in gleicher Art zweimal um-

[1]) Fortsetzung von S. 198 dieses Bandes.

krystallisirt reines Mesochlorakridin liefern; unterbleibt der Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak, so krystallisirt akridonhaltiges ms-Chlorakridin, was bereits früher schon von Gräbe beobachtet worden ist.

I. Verbrennung.

0,2014 Grm. Substanz ergaben 0,5428 Grm. CO_2 = 0,1478 Grm. C = 73,4 % C, berechnet = 73,07 % C; und 0,067 Grm. H_2O = 0,0075 Grm. H = 3,69 % H, berechnet = 3,75 % C.

II. Halogenbestimmung nach Carius:

0,1516 Grm. Substanz ergaben 0,104 Grm. AgCl = 0,0257 Grm. Cl = 16,96 % Cl; berechnet = 16,66 % Cl.

Das Präparat zeigt alle Eigenschaften des Gräbe'schen ms-Chlorakridins. Die salzsaure Lösung giebt beim Kochen reichliche Abscheidung von Akridon. Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung ein normales Platindoppelsalz, bestehend aus braungelben, mikroskopisch kleinen Nadeln, die krystallwasserfrei sind.

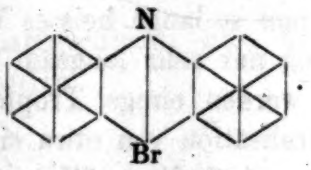
Platinbestimmung:

0,2635 Grm. des Doppelsalzes ergaben 0,0624 Grm. Pt = 23,62 % Pt; berechnet = 23,3 % Pt.

Die angegebene Abspaltung von Salzsäure und die damit verknüpfte Akridonbildung erfolgt nur in saurer Lösung sehr leicht. Ist die Lösung ganz schwach alkalisch, so erfolgt innerhalb der Zeit, die zum Umkrystallisiren erforderlich ist, keine Akridonbildung. Selbst längeres Kochen des Körpers mit Ammoniak konnte die Abspaltung nachweisbarer Mengen Salzsäure nicht bewirken.

Die Ausbeute an Chlorprodukt beträgt bei obigem Verfahren etwa 70%—80% der Theorie.

Mesobromakridin,



Analog dem Phosphorpentachlorid wirkt auch Brom bei Gegenwart von Phosphor auf Thioakridon ein. Mesobromakridin wird nach folgendem Verfahren gewonnen:

10 Grm. Thioakridon werden mit 2 Grm. rothem Phosphor fein verrieben; man bringt das Gemisch in einen Kolben und kühlt diesen mit Eis gut ab. Aus einem Scheidetrichter lässt man dann langsam 30 Grm. Brom hinzutropfen; die Einwirkung ist eine sehr energische und verläuft bei schlechter Kühlung unter Feuererscheinungen, die unbedingt zu vermeiden sind. Ist alles Brom zugefügt, so nimmt man das Gefäss aus dem Eis und beendet die Reaction durch Erhitzen im Oelbad auf 110°—120°; hierbei entsteht eine homogene Mischung, während unverändertes Brom entweicht. Das erkaltete Reactionsprodukt wird mit 150 Grm. 50procent. Schwefelsäure übergossen und auf dem Wasserbad durch Erwärmen auf 60°—70° in Lösung gebracht. Das klare rothbraune Filtrat wird unter Umständen in starkes Ammoniak eingetragen, das durch Eisstücke gekühlt ist; es scheiden sich hierbei gelbe Flocken ab.

Das Reactionsprodukt ist nicht einheitlich; während der grösste Theil desselben in kaltem Alkohol wie auch in Aether leicht löslich ist, bleiben etwa 20%—25% der Fällung bei dieser Behandlung ungelöst. Der in Alkohol lösliche Theil des Niederschlages wird, wie bei Mesochlorakridin angegeben worden ist, wiederholt umkrystallisirt. Die Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt bedeutend leichter als bei dem Chlorkörper, sodass stets ziemlich grosse Mengen Akridon gebildet werden, falls der Zusatz von Ammoniak unterbleibt. Das Mesobromakridin bildet braungelbe Nadeln, die bei 116° scharf schmelzen; es ist dieser niedere Schmelzpunkt sehr auffallend, da er 3 Grade unter dem des Chlorprodukts liegt. Das Präparat besitzt, wie auch Chlorakridin, die stark reizende Wirkung des Akridins auf die Schleimhäute und ist noch eine Base. Verdünnte Säuren lösen das Bromprodukt etwas schwerer, als dies bei dem Chlorkörper der Fall ist. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Von Alkohol, Aether und Chloroform wird ms-Bromakridin leicht gelöst.

0,2354 Grm. Substanz ergaben 0,5242 Grm. CO_2 = 0,1429 Grm. C = 60,71 % C; berechnet = 60,49 % C; ferner 0,0720 Grm. H_2O = 0,008 Grm. H = 3,39 % H; berechnet = 3,10 % H.

0,1387 Grm. Substanz lieferten 0,1021 Grm. AgBr = 0,0397 Grm. Br = 31,29 % Br; berechnet = 31,00 % Br.

Das Platindoppelsalz ist ebenfalls krystallwasserfrei und

besteht aus braunen kleinen quadratischen Krystallen; seine Constitution entspricht der Formel:

$$(C_{13}H_8NBrHCl)_2PtCl_4;$$

demgemäss ergab die Platinbestimmung:

0,2807 Grm. Substanz lieferten 0,0597 Grm. Pt = 21,26 % Pt; berechnet = 21,06 % Pt.

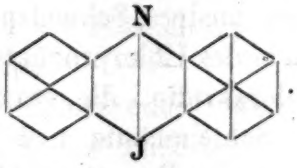
Pikrat des Mesobromakridins.

Es entsteht aus Bromakridin und Prikinsäure in alkoholischer Lösung. Aus heissem Alkohol kann es umkrystallisirt werden; hierbei erhält man kleine gelbe Nadeln, die bei 212°—213° schmelzen. Seine alkoholische Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Akridonbildung. Das Präparat besteht aus gleichen Molekülen Pikrinsäure und Bromakridin.

0,188 Grm. Substanz ergaben 0,3205 Grm. CO_2 = 0,0874 Grm. C = 46,49 % C; berechnet = 46,73 % C, und 0,0405 Grm. H_2O = 0,00451 Grm. H = 2,4 % H; berechnet = 2,45 % H.

Mit Säuren bildet Mesobromakridin Salze, die mit viel Wasser leicht dissociiren. Das salzsaure Salz besteht aus Nadeln, die sich bei 238° zersetzen. Das Sulfat zersetzt sich bereits bei 170°; die gelben Nadeln sind in Alkohol im Gegensatz zum salzsauren Salz ziemlich schwer löslich.

Mesojodakridin,



Dieser Körper, der bezüglich seiner Löslichkeit in Säuren und Alkohol von den analogen Chlor- und Bromprodukten etwas abweicht, kann durch directe Behandlung des Thioakridons mit Jod und Phosphor nicht erhalten werden, da die hierbei entstehende Jodwasserstoffsäure reducirend wirkt und als Reactionsprodukt stets Akridin entstand. In sehr guter Ausbeute erhält man ms-Jodakridin aus dem Bromprodukt durch Behandeln mit Jodnatrium nach folgender Methode:

Man löst 3 Grm. Bromakridin in 20 Grm. 96procent. Alkohols durch Erwärmen; dieser heissen Lösung wird eine zweite von 3 Grm. Jodnatrium in 20 Grm. Alkohol zugesetzt. Man erhitzt die Mischung während etwa 10 Minuten bis zum Sieden und lässt langsam erkalten; es scheiden sich hierbei braungelbe, derbe nadelförmige Krystalle ab vom Schmelzp. 169°, die in Alkohol wesentlich schwerer löslich sind als die Brom- und Chlorverbindungen, sehr leicht aber von Chloroform aufgenommen werden. Verdünnte Säuren lösen das Jodakridin wenig, concentrirte leichter, besonders beim Erwärmen. In kochend heissen Säurelösungen wird es ebenso wie das Chlor- und Bromprodukt unter Akridonbildung zersetzt. Beim Erhitzen wird Jodakridin unter Abgabe von Jod zersetzt.

0,2133 Grm. Substanz ergaben 0,3973 Grm. CO_2 = 0,10835 Grm. C = 50,8 % C; berechnet = 51,1 % C, und 0,0558 Grm. H_2O = 0,0062 Grm. H = 3 % H; berechnet = 2,62 % H.

a) 0,1502 Grm. Substanz ergaben 0,1164 Grm. AgJ = 0,06288 Grm. J = 41,86 % J.

b) 0,1215 Grm. Substanz ergaben 0,0925 Grm. AgJ = 0,05 Grm. J = 41,13 % J; berechnet = 41,54 % J.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Base ein in zarten gelben Nadeln krystallisirendes Sulfat, das in wenig Wasser ziemlich leicht löslich ist; aus ähnlichen Krystallen besteht das Nitrat, das indessen schwer löslich ist. Das salzsaure Salz ist selbst in concentrirter Salzsäure viel schwerer löslich, als die entsprechende Verbindung des Chlor- und Bromproduktes. Diese Salze dissociiren mit viel Wasser analog den Salzen des Bromakridins.

Mit Platinchlorid erhält man ein wasserfreies normales Platindoppelsalz; dieses kann nach folgenden Methoden hergestellt werden:

1. Sehr fein gepulvertes Jodakridin wird mit der 50fachen Menge concentrirter Salzsäure mittelst Erwärmen gelöst; man filtrirt durch Glaswolle und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Platinchlorid. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in schönen braungelben Nadeln ab.
2. Sehr fein zerriebenes Jodakridin wird in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss einer Mischung von Platinchlorid und wässriger

Salzsäure versetzt. Das Platindoppelsalz fällt sofort krystallinisch aus.

3. Man reibt Jodakridin sehr fein mit concentrirter Salzsäure an und fügt überschüssiges Platinchlorid bei; nach zweistündigem Stehen filtrirt man ab und wäscht das Doppelsalz gut aus. Hierbei entsteht es mikrokrystallinisch.

0,110 Grm. Substanz ergaben 0,021 Grm. Pt = 19,09 % Pt; berechnet = 19,27 % Pt.

Bei der Darstellungsweise 2 ist nur die kalte alkoholische Lösung verwendbar; in der Wärme wird Akridon gebildet. Bei den anderen beiden Herstellungsmethoden ist Akridonbildung nicht beobachtet worden, obwohl bei der ersteren ziemlich stark erwärmt wurde.

Während die Bildung von Akridon ans der salzsauren Lösung des ms-Chlorakridins sehr leicht erfolgt, sind ms-Brom- und besonders ms-Jodakridin in salzsauren Lösungen, die alkoholfrei sind, weniger empfindlich; für alle drei ms-Halogenderivate bleibt aber die ungemein leicht zu bewirkende Akridonbildung durch alkoholische Säuren charakteristisch.

Pikrat des ms-Jodakridins = $C_{13}H_8JN + C_6H_4N_3O_7$.

Man löst 1 Grm. Jodakridin in 10 Grm. Chloroform und setzt dieser Lösung 5 Grm. Alkohol hinzu. Fügt man hierzu eine Auflösung von 0,8 Grm. Pikrinsäure in 10 Grm. alkoholischem Chloroform, so erhält man feine citrongelbe Nadeln vom Schmelzp. 204°.

0,2301 Grm. Substanz ergaben 0,3622 Grm. CO_2 = 0,0988 Grm. C = 42,93 % C; berechnet = 42,62 % C.

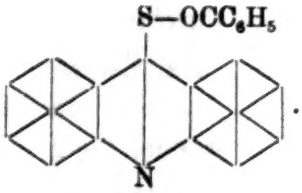
Ferner ergaben 0,2222 Grm. Subst. 0,0502 Grm. H_2O = 0,0055 Grm. H = 2,47 % H; berechnet = 2,24 % H.

Im Anschluss an die beschriebenen Halogenderivate, die aus Thioakridon gewonnen worden sind, sollen nunmehr die Versuche geschildert werden, welche zu Estern resp. Aethern des tautomeren Thioakridols führten.

Die Ester des Thioakridons resp. Akridols.

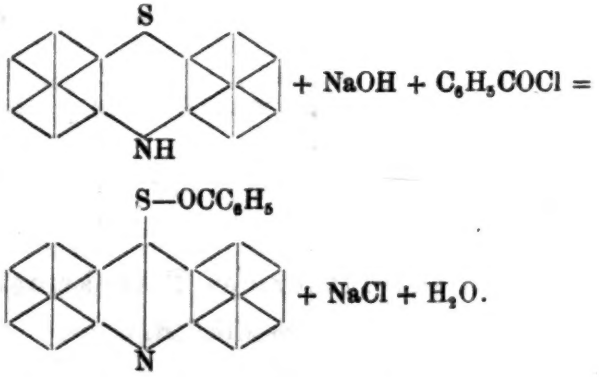
III. Mittheilung.

1. Der Benzoësäureester des Thioakridols,



Man löst 5 Grm. Thioakridon in 150 Grm. 10procent. heisser Natronlauge; die erkaltete Lösung wird mit 4 Grm. Benzoylchlorid tüchtig durchgeschüttelt; es entsteht hierbei eine braungelbe körnige Fällung, die in Alkohol schwer löslich ist, von Chloroform aber leicht aufgenommen wird. Man behandelt die Chloroformlösung mit Thierkohle und versetzt das so gereinigte Filtrat mit dem doppelten Volumen 96procent. Alkohols, wobei eine Abscheidung gelöster Substanz nicht erfolgt. Man destillirt nunmehr aus der Flüssigkeit so lange Chloroform ab, bis im Destillationskolben die Bildung von Krystallen erfolgt; beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man gelbgrüne Blättchen, die bei 209° scharf schmelzen.

Die beschriebene Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:



0,1851 Grm. Substanz ergaben 0,5178 Grm. CO_2 = 0,1412 Grm. C = 76,28 % C; berechnet = 76,19 % C, und 0,0668 Grm. H_2O = 0,0074 Grm. H = 4,01 % H; berechnet = 4,12 % H.

0,2190 Grm. Substanz ergaben 0,156 Grm. $BaSO_4$ = 0,0214 Grm. S = 9,8 % S; berechnet = 10,15 % S.

Die bereits früher durch eine Gleichung illustrirte

Verseifung dieses Esters in Benzoësäure und Thioakridon

wird in folgender Weise durchgeführt:

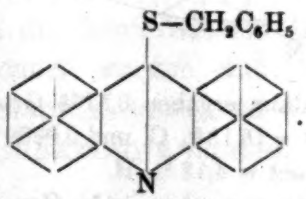
Man erhitzt 2 Grm. des Esters mit 50 Grm. eines Gemisches gleicher Theile Alkohols und wässriger Natronlauge unter Rückfluss 1—$1^1/_2$ Stunden lang. Die Lösung wird dann in offener Schale bis zur Verjagung des Alkohols erhitzt; man fällt durch Kohlensäure Thioakridon aus der alkalischen Lösung und filtrirt ab. Das abgeschiedene Thioakridon wird aus dreiprocentiger Natronlauge umkrystallisirt. Man erhält so Nadeln vom bekannten Schmelzpunkt 275°, die alle Eigenschaften des Thioakridons zeigen. Die Sodalösung wird mit starker Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, wobei man zunächst ein unreines Produkt erhält, das beim Sublimiren die reine, bei 121° schmelzende Benzoësäure liefert. Uebergiesst man den Ester mit wenig Alkohol, so tritt auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure, besonders bei gelindem Erwärmen, der charakteristische Geruch nach Benzoësäureäthylester auf.

Mit Pikrinsäure geht der Körper eine Verbindung ein, die bei 190° schmilzt und aus alkoholischem Chloroform in Form grüngelber Nadeln erhalten wird. Die Analyse ergab, dass dieser Körper aus gleichen Molekülen seiner Componenten besteht.

0,1603 Grm. Substanz ergaben 0,338 Grm. CO_2 = 0,0923 Grm. C = 57,6 % C; berechnet = 57,25 % C,

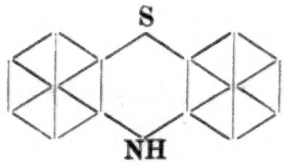
ferner 0,0465 Grm. H_2O = 0,0051 Grm. H = 3,17 % H; berechnet = 3,12 % H.

2. Der Benzyläther des Thioakridols,

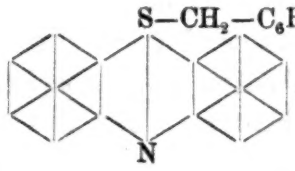


Zur Herstellung dieses Präparates löst man 0,55 Grm. metallisches Natrium in 50 Grm. 96procent. Alkohol und fügt

4,2 Grm. Thioakridon hinzu; bei gelindem Erwärmen erhält man eine klare, tief rothbraune Lösung, die mit 3 Grm. Benzylchlorid versetzt wird. Es erfolgt bald reichliche Abscheidung von Kochsalz, wobei auch die intensive Farbe der Lösung in eine mattrothbraune übergeht; die Reaction ist dann beendet, und man filtrirt vom abgeschiedenen Kochsalz ab. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten grosse grüngelbe Nadeln vom Schmelzp. 109° ab. Die Mutterlauge wird mit verdünnter Salzsäure soweit neutralisirt, dass sie gerade noch alkalisch reagirt; Zusatz von warmem Wasser bis zur Trübung veranlasst die Abscheidung weiterer Mengen des Aethers. Dieser wird aus verdünntem Alkohol einigemale umkrystallisirt, wobei das reine, weissgelbe Präparat in centimeterlangen Nadeln erhalten wird. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



$+ NaOH + C_7H_7Cl =$



$+ NaCl + H_2O.$

0,1931 Grm. Substanz ergaben 0,567 Grm. CO_2 = 0,1546 Grm. C = 80,07 % C; berechnet 79,7 % C;

ferner 0,089 Grm. H_2O = 0,0098 Grm. H = 5,07 % H; berechnet = 4,98 % H.

0,2064 Grm. Substanz ergaben 0,1584 Grm. $BaSO_4$ = 0,0218 Grm. S = 10,54 % S; berechnet = 10,6 % S.

Der vorliegende Thioäther ist eine in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Base, die mit Säuren Salze bildet, welche aber durch Wasser leicht dissociiren. Am beständigsten ist das Nitrat, welches sich bei 106°—107° zersetzt; das salzsaure Salz zersetzt sich bei 140°—141°; beide Salze bestehen aus gelben Blättchen. Die gelbbraunen Krystalle des Sulfats schmelzen unter Zersetzung bei 179°—180°; sie werden mit Wasser sehr rasch zerlegt. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein braungelbes Doppelsalz, das kein

Krystallwasser enthält. Es kommt ihm nach der Platinbestimmung die folgende Formel zu:

$$(C_{13}H_8NSC_7H_7 + HCl)_2\,PtCl_4.$$

a) 0,2768 Grm. Substanz ergaben 0,0521 Grm. Pt = 18,82 % Pt.
b) 0,2690 Grm. Substanz ergaben 0,0511 Grm. Pt = 19 % Pt; berechnet = 19,2 % Pt.

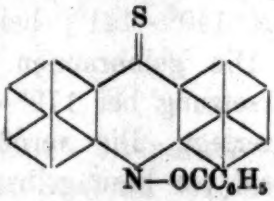
Mit Pikrinsäurelösung giebt die Base ein Pikrat, das bei 189°—190° schmilzt. Es besteht aus gelbbraunen, glänzenden Nadeln; man erhält diese, wenn man eine heisse alkoholische Lösung der Base mit heisser alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Produkt in langen Nadeln, deren alkoholische Lösung beim Erhitzen unter Akridonbildung und Abspaltung von Benzylmerkaptan zersetzt wird.

0,2411 Grm. Substanz ergaben 0,0262 Grm. N = 10,85 % N; berechnet = 10,54 % N.

v = 22,7 Ccm., b = 746 Mm., t = 14°, w = 11,9 Mm.

Spaltung des Benzyl-ms-Thioakridoläthers durch alkoholische Salzsäure.

Charakteristisch für derartige Thioäther ist ihr Verhalten gegen alkoholische Salzsäure; es wird hierbei, wie bereits eingangs erwähnt ist, der Schwefel vom Akridinkern abgespalten, wobei die Merkaptane der betreffenden in das Thioakridon eingeführten Alkyle entstehen. Diese Spaltung aber beweist die Constitution der vorliegenden ms-Thioakridoläther; denn nur solche können durch Hydrolyse eine Spaltung in Merkaptane und Akridon erleiden, während die am Stickstoff alkylirten Thioakridone bei einer Verseifung unter Bildung von Benzylalkohol Thioakridon regeneriren müssten. Entsprechend diesen Thatsachen ist auch das früher beschriebene Benzoylprodukt als Benzoësäureester des Thioakridols bezeichnet worden, obwohl dessen Verseifung zu Thioakridon und Benzoësäure für das Vorliegen eines Esters nicht beweisend ist, da auch die folgende Verbindung:



bezüglich Analyse und Verseifung ein gleiches Verhalten zeigen würde.

Benzyl-ms-Akridylsulfid wird dementsprechend in Benzylmerkaptan und Akridon gespalten. Man verfährt hierbei folgendermaassen:

3 Grm. des Sulfids werden in einer Mischung von 20 Grm. concentrirter Salzsäure und 30 Grm. Alkohol gelöst; nach einstündigem Kochen unter Rückfluss ist der Verseifungsprocess beendet. Das klare Reactionsprodukt wird nun so lange mit heissem Wasser verdünnt, als sich diese Operation ohne bleibende Trübung durchführen lässt. Hierbei sinken schwere Oeltropfen nieder; von diesen giesst man ab und lässt die Flüssigkeit erhalten, wobei sich Akridon in glänzenden Blättchen abscheidet.

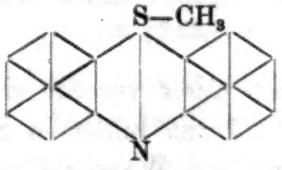
0,1382 Grm. Substanz ergaben 0,4044 Grm. CO_2 = 0,1103 Grm. C = 79,78 % C; berechnet = 80,00 % C.

Ferner 0,0629 Grm. H_2O = 0,007 Grm. H = 5,05 % H; berechnet = 4,64 % H.

Die Oeltropfen, von denen obige Lösung abgossen wurde, bestehen aus Benzylmerkaptan. Da dessen Menge stets zu gering ist, um es als solches zu isoliren, so führte man dasselbe ohne weiteres in das Benzyldisulfid über. Man übergiesst das Merkaptan mit starker Kalilauge, wodurch eine milchartige Emulsion entsteht, und setzt so lange unter Kühlung Jodjodkaliumlösung hinzu, als noch Entfärbung erfolgt. Das Disulfid scheidet sich hierbei unrein als krystallinische Masse ab, die aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt farblose Krystalle vom bekannten Schmelzp. 71° liefert.

0,1221 Grm. Substanz ergaben 0,2291 Grm. $BaSO_4$ = 0,0315 Grm. S = 25,79 % S; berechnet = 26,00 % S.

3. Der Methyläther des Thioakridols,



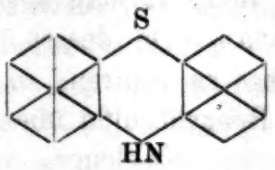
Dieser Körper kann nach zwei Methoden erhalten werden:

1. durch Einwirkung von Jodmethyl auf Thioakridon in alkohlischer Lösung;
2. direct aus Thioakridon und Jodmethyl im Rohr.

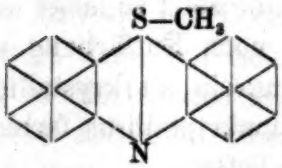
Es sei zuerst die Darstellung unter Anwendung der Baumann-Schotten'schen Reaction erwähnt:

0,6 Grm. Natrium werden in 60 Grm. Alkohol gelöst; man fügt 5 Grm. Thioakridon hinzu und löst bei gelinder Wärme auf. Die auf ca. 40°—45° erwärmte Lösung wird mit 5 Grm. Jodmethyl längere Zeit durchgeschüttelt; die Lösung bleibt klar, verliert aber bald die intensive eisenchloridgelbe Farbe. Man stumpft das Aetznatron bis zur schwach alkalischen Reaction ab, verdünnt, soweit es die Lösung verträgt, mit warmem Wasser und lässt krystallisiren. Die in prachtvollen Nadeln sich abscheidende Substanz gleicht dem Benzylprodukt äusserlich sehr. Sie bildet grüngelbe Nadeln, die bei 113°—114° schmelzen.

Entsprechend der Reaction mit Benzylchlorid kann dieser Vorgang durch folgende Gleichung verdeutlicht werden:



$+ CH_3J + NaOH =$



$+ NaJ + H_2O.$

0,1873 Grm. Substanz ergaben 0,515 Grm. CO_2 = 0,1405 Grm. C = 75,01 % C; berechnet = 74,66 % C,

und 0,0871 Grm. H_2O = 0,0097 Grm. H = 5,16 % H; berechnet = 4,89 % H.

0,2487 Grm. Substanz ergaben 0,2579 Grm. $BaSO_4$ = 0,0354 Grm. S = 14,25 % S; berechnet = 14,22 % S.

Lösungsmitteln gegenüber verhält sich das Präparat wie der Benzyläther. Mit Säuren bildet es Salze, welche wie die des Benzyläthers bereits mit Wasser dissociiren und in Folge ihrer ausserordentlich grossen Zersetzlichkeit aus ihren Mutterlaugen am besten durch Verdunsten im Vacuum erhalten

werden. Das salzsaure Salz besteht aus gelben Nadeln, die bei 198° schmelzen. Während das Sulfat ein in Schwefelsäure leicht löslicher Körper vom Schmelzp. 156°—157° ist, zeichnet sich das Nitrat durch seine Schwerlöslichkeit aus; es schmilzt unter Zersetzung bei 117°—118°. Löst man den Methyläther in verdünnter Salzsäure, so erhält man auf Zusatz von Platinchloridlösung ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$(C_{13}H_8NS\,CH_3HCl)_2\,PtCl_4.$$

Es ist dieses ein mikrokrystallinisches, ockergelbes Pulver, das in feuchtem Zustand ebenso zersetzlich ist, wie das entsprechende Salz des Benzyläthers.

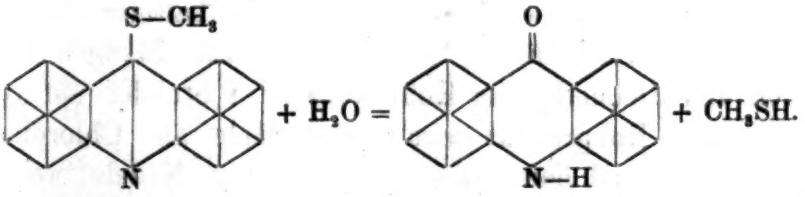
0,2550 Grm. Substanz ergaben 0,0574 Grm. Pt = 22,51 % Pt; berechnet = 22,66 % Pt.

Auch mit Pikrinsäure verbindet sich der Methyläther in gleicher Weise zu einem Pikrat, wie dies beim Benzylprodukt der Fall ist. Aus Alkohol und Chloroform kann die Verbindung in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 205° erhalten werden. Beim Umkrystallisiren spaltet das Pikrat stets Methylmerkaptan ab.

0,1822 Grm. Substanz ergaben 0,3527 Grm. CO_2 = 0,0962 Grm. C = 52,8 % C; berechnet = 52,74 % C,

und 0,0557 Grm. H_2O = 0,0062 Grm. H = 3,4 % H; berechnet = 3,3 % H.

Mit alkoholischer Salzsäure verseift erhält man neben Akridon Methylmerkaptan:



Man führt diesen Process in der Weise aus, dass man 1 Grm. Methyläther mit 10 Grm. 8procent. Salzsäure und 40 Grm. Alkohol während einiger Stunden im geschlossenen Gefäss stehen lässt. Man destillirt nun langsam ab; das Methylmerkaptan geht hierbei mit dem Alkohol über und wird in wässriger Bleiacetatlösung aufgenommen. Es scheidet sich hierbei das Bleimerkaptid in Form von mikroskopisch kleinen

gelben Nadeln ab. Man trocknet diese über Schwefelsäure und bestimmt nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure das Blei als Sulfat.

Das mit dem Merkaptan gleichzeitig gebildete Akridon lässt sich als solches durch die bekannten Reactionen leicht identificiren.

Der Methyläther des ms-Thioakridols entsteht auch direct bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Thioakridon im Rohr; man erhitzt zu diesem Zweck gleiche Gewichtstheile Thioakridon und Jodmethyl während 40—45 Minuten vorsichtig auf 75°—80°. Es wird Jodwasserstoff abgespalten und Methyläther in Form seines jodwasserstoffsauren Salzes gebildet. Man zerreibt den Röhreninhalt und löst ihn unter Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak durch Erwärmen in verdünntem Alkohol. Es entstehen auch hier, wie nach der Baumann-Schotten'schen Methode, grüngelbliche glänzende Nadeln, die bei 114° schmelzen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure erfolgt ebenfalls Abspaltung von Methylmerkaptan.

Das Verhalten von Thioakridon gegen Jodmethyl bei höheren Temperaturen.

Ehe die directe Bildung von Methyl-ms-Thioakridoläther aus Jodmethyl und Thioakridon im Rohr beobachtet worden war, konnte festgestellt werden, dass Jodmethyl bei höherer Temperatur ein schwefelfreies, aber jodhaltiges Produkt liefert. Man erhält dieses, wenn man gleiche Mengen Thioakridon und Jodmethyl im Rohr während 2 Stunden auf 150° erhitzt. Das Rohprodukt wird einige Male aus Chloroform umkrystallisirt und liefert alsdann graubraune Nadeln, welche, ohne zu schmelzen, verkohlen, schwefelfrei sind, und Jod in sehr labiler Bindung enthalten.

Die Jodbestimmung ergab Werthe, die das Vorliegen einer einheitlichen Substanz ausschlossen.

I. 0,1934 Grm. Substanz ergaben 0,1439 Grm. AgJ = 0,0777 Grm. J = 40,2 % J.

II. 0,1603 Grm. Substanz ergaben 0,1181 Grm. AgJ = 0,0638 Grm. J = 39,8 % J.

Diese Bestimmungen wurden mit Substanz ausgeführt, die 5—6 Mal aus Chloroform umkrystallisirt worden war; als bereits nach zweimaliger Krystallisation der Jodgehalt bestimmt wurde, betrug dieser etwa 3,5 % mehr als in obigen Bestimmungen.

0,2595 Grm. Substanz ergaben 0,2100 Grm. AgJ = 0,1134 Grm. J = 43,6 % J.

Die oben angegebene Differenz im Jodgehalt konnte, da bei der Herstellung des Körpers die gleichen Bedingungen eingehalten worden sind, nur durch Jodabspaltung bei der Krystallisation erfolgt sein.

Untersuchungen in dieser Richtung ergaben, dass der vorliegende Körper sowohl an Wasser wie auch an Alkohol sehr leicht Jodid abgiebt. Nach Erkenntniss dieser Thatsache wurde versucht, das Jod durch Sodalösung vollständig zu eliminiren, was auch thatsächlich gelang. Man erhielt hierbei ein leicht trennbares Gemenge von vorwiegend Akridon und geringen Mengen Akridins.

0,207 Grm. Substanz ergaben 0,6065 Grm. CO_2 = 0,1654 Grm. C = 79,9 % C; berechnet = 80,00 % C,

und 0,0945 Grm. H_2O = 0,0105 Grm. H = 5,07 % H; berechnet = 4,65 % H.

Erhitzt man aber Thioakridon mit Jodmethyl während drei Stunden auf 250°, so erhält man jodwasserstoffsaures Akridin und Jod: ein jodsubstituirter Körper, der Akridon liefert, entsteht hierbei nicht.

0,1833 Grm. Substanz ergaben 0,5874 Grm. CO_2 = 0,1602 Grm. C = 87,40 % C; berechnet = 87,60 % C,

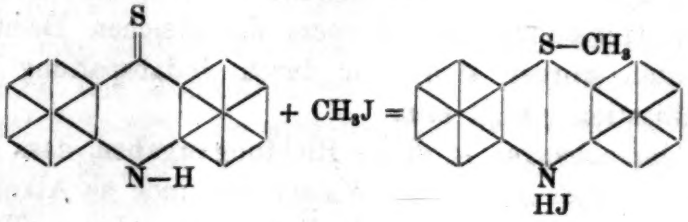
und 0,0897 Grm. H_2O = 0,01 Grm. H = 5,42 % H; berechnet = 5,02 % H.

Aus der Thatsache, dass beim Erhitzen von Thioakridon und Jodmethyl bei niederer Temperatur der Methyläther des Thioakridols entsteht, während bei 150° ein Polyjodid gebildet wird, welches mit Sodalösung behandelt Akridon liefert, als auch aus der bei 250° erfolgenden Bildung von Akridin geht hervor, dass bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Thioakridon eine ganze Reihe von Reactionen eintreten. Während in allererster Phase (75°—80°) der erwähnte Methyläther gebildet wird, kommt bei dem weiteren Reactionsverlauf der

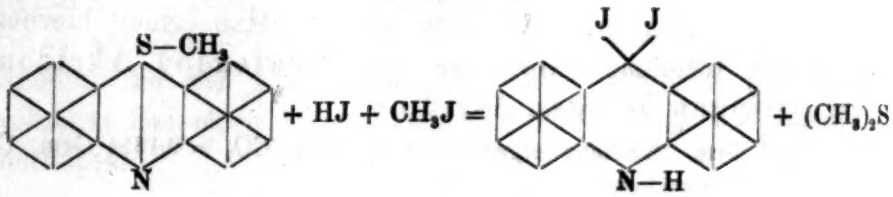
Einfluss von überschüssigem Jodmethyl und freier Jodwasserstoffsäure in Betracht; dass diese an den weiteren Reactionen wesentlich Antheil nimmt, beweist die mit steigender Temperatur erfolgende Zunahme an gebildetem Akridin.

Die einzelnen Phasen des vorliegenden Processes lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

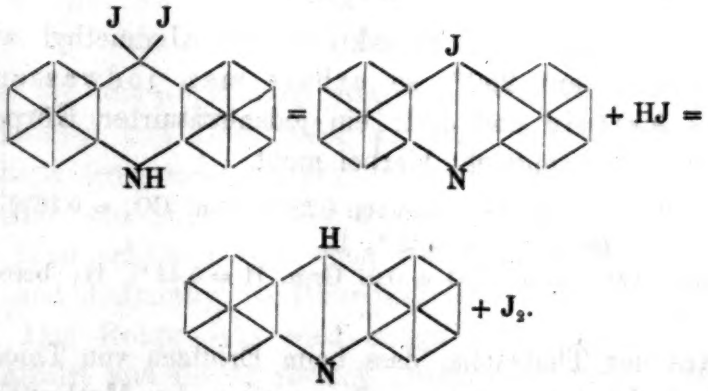
I. bei 75°—80°



II. bei 140°—150°



III. bei 250°



Wenn bei 150° das einheitliche Jodprodukt mit 58,42 % Jod nicht erhalten werden konnte, so findet diese Thatsache nach Formel III ihre Erklärung; es ist anzunehmen, dass bei genannter Temperatur bereits theilweise Reduction des Jodproduktes zu Akridin erfolgt. Dieser Annahme entspricht auch die Thatsache, dass beim Versuch neben dem wesentlichen Antheil von Akridon auch Akridin gebildet worden ist.

Einen etwaigen Einwurf, es sei bei Reaction II auch ms-Jodakridin gebildet worden, macht die Thatsache hinfällig, dass ms-Jodakridin ganz andere Lösungsverhältnisse aufweist, als die vorliegende Substanz, und dass bei jenem mit Sodalösung eine quantitative Abspaltung des Halogens nicht möglich ist. Eine solche tritt nur in alkoholisch saurer Lösung leicht ein.

Darstellung des Thioakridons aus Akridon mittelst Schwefel und Phosphor.

Schwefel allein wirkt auch bei 220° noch nicht auf Akridon ein; erhitzt man aber 2 Grm. Akridon mit 0,4 Grm. rothem Phosphor und 1 Grm. Schwefel während 2 Stunden im Oelbad auf 220°, so erhält man ein zähes Reactionsprodukt, das mit kalter concentrirter Salzsäure ausgezogen und mit Wasser gefällt rohes Thioakridon liefert, das aus 2 procent. Natronlauge umkrystallisirt den bei 275° schmelzenden Körper liefert. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren schlecht; als Nebenprodukt entstehen immer geringe Mengen von Akridin.

Oxydation von Thioakridon zu Akridon.

Thioakridon wird durch die meisten Oxydationsmittel in Akridon übergeführt. Auffallenderweise geschieht dies schon durch schwache Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium. Erhitzt man eine alkalische Thioakridonlösung mit wässriger Ferricyankaliumlösung, so scheiden sich beim Eindampfen der Lösung reichliche Mengen von krystallisirtem Akridon ab. Concentrirte Schwefelsäure wirkt ebenso, sie selbst wird hierbei zu Schwefeldioxyd reducirt. Man erhitzt 1 Grm. Thioakridon mit 5 Grm. concentrirter Schwefelsäure während einer halben Stunde auf etwa 200°; das Reactionsgemisch wird in Wasser gegossen, das sich abscheidende Produkt mit kalter concentrirter Salzsäure zur Entfernung von unverändertem Thioakridon ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Wenn diese Reactionen auch in guter Ausbeute Akridon liefern, so ist zu dessen Gewinnung aus Thioakridon doch folgendes Herstellungsverfahren noch vorzuziehen:

Man löst 2 Grm. Thioakridon in 30 Grm. Alkohol, dem 1 Grm. Aetznatron zugesetzt ist; die Mischung wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und nun so lange unter Erwärmen wässrige Natriumhypochloritlösung zugefügt, bis der Farbenumschlag von rothbraun in grüngelb erfolgt ist. Man verdünnt die erhaltene grüngelbe Lösung mit Wasser auf das dreifache Volumen, neutralisirt genau mit Salzsäure und krystallisirt das hierbei sich in kleinen Nadeln abscheidende Akridon aus Alkohol oder concentrirter Salzsäure um.

0,2073 Grm. Substanz ergaben 0,6066 Grm. CO_2 = 0,1654 Grm. C = 79,66 % C; berechnet = 80,00 % C,

und 0,094 Grm. H_2O = 0,0105 Grm. H = 5,02 % H; berechnet = 4,65 % H.

Tetranitroakridon.

Das Endprodukt der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Thioakridon ist ein Tetranitroakridon.

Man erhält es, wenn man 1 Grm. Thioakridon mit 4 Grm. rauchender Salpetersäure während $2^1/_2$ Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Es bilden sich hierbei citronengelbe Krystalle, die durch ihre Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet sind; der Schmelzpunkt des Körpers liegt über 350°. Durch den Eintritt der Nitrogruppen sind der Substanz stark saure Eigenschaften ertheilt worden. Es lösen daher Laugen Tetranitroakridon beim Erhitzen auf.

Als Derivat des Akridons wird es von alkoholischem Kali sehr leicht gelöst. Aus der kirschrothen Lösung des Nitroproduktes in Kalilauge scheidet sich die Kaliumverbindung in Form quadratischer rother Blättchen ab, die durch Säuren wieder leicht zerlegt werden. Da man das Nitroprodukt in Folge seiner Schwerlöslichkeit schlecht umkrystallisiren kann, so reinigt man es durch Sublimation. Die Ausbeute beträgt bei dieser Herstellungsweise 160 % vom angewandten Thioakridon.

0,235 Grm. Substanz ergaben 0,356 Grm. CO_2 = 0.0971 Grm. C = 41,32 % C; berechnet = 41,71 % C,

und 0,0312 Grm. H_2O = 0,0035 Grm. H = 1,47 % H; berechnet = 1,47 % H.

0,2755 Grm. Substanz ergaben 0,051 Grm. N = 18,49 % N; berechnet = 18,66 % N.

v = 43,6 Ccm., t = 14°; b = 754 Mm.; w = 11,9 Mm.

Verhalten von Thioakridon gegen verdünnte Salpetersäure.

Verdünnte 6—8 procent. Salpetersäure oxydirt den Schwefel des Thioakridons beim Erhitzen zu Schwefelsäure, während Akridon und Nitroakridone entstehen.

Führt man diese Reaction vorsichtig aus, so kann, ehe die Bildung der unlöslichen Akridone erfolgt, eine klare rothbraune Lösung erhalten werden, aus der durch Ammoniak eine gelbe basische Substanz gefällt wird; man extrahirt die gelbe Fällung mit kalter 15 procent. Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak aus und krystallisirt aus Chloroform um. Das so erhaltene Produkt besteht aus gelben Nadeln, die noch Schwefel enthalten, und giebt in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchlorid ein braunes Doppelsalz. Die salzsaure Lösung trübt sich allmählich an der Luft und wird beim Kochen sofort zersetzt. Die Schwefelbestimmung ergab bei zwei Produkten verschiedener Darstellung:

I. 0,2305 Grm. Substanz lieferten 0,1423 Grm. $BaSO_4$ = 0,0196 Grm. S = 8,48 % S.

II. 0,2102 Grm. Substanz ergaben 0,1363 Grm. $BaSO_4$ = 0,0187 Grm. S = 8,72 % S.

Die Bestimmung des Platins in den Doppelsalzen ergab:

I. 0,1679 Grm. Substanz = 0,0341 Grm. Pt = 20,31 % Pt.
II. 0,2504 Grm. Substanz = 0,0513 Grm. Pt = 20,5 % Pt.
III. 0,2547 Grm. Substanz = 0,0527 Grm. Pt = 20,68 % Pt.

Nach diesen Bestimmungen konnte, wie zuerst vermuthet wurde, ein Disulfid des Thioakridols nicht vorliegen; Disulfoxyde verlangen ebenfalls einen höheren Schwefelgehalt, könnten auch den basischen Charakter der Substanz nicht erklären.

Es ist daher auf Grund obiger Analyse vorläufig über die Constitution dieses Oxydationsproduktes kein Aufschluss zu erhalten, so dass die Entscheidung dieser Frage späteren Untersuchungen überlassen bleiben muss.

Das Gesammtresultat der im Vorstehenden gemachten Beobachtungen ist kurz dahin zusammenzufassen:

Das Akridin erleidet unter der Einwirkung von Chlorschwefel sowohl wie von Schwefel Umwandlungen, welche von den entsprechenden Reactionen zwischen dem Chinolin und den genannten Reagentien wesentlich abweichen.

Was zunächst die Chlorschwefelreaction betrifft, so wird im vorliegenden Falle zwar Mesochlorakridin gewonnen, welches vielleicht ein Analogon zur Entstehung des β-Chlorchinolins bilden könnte; dagegen enthält der gewonnene schwefelhaltige Körper auch noch 6 Chloratome in einem Molekül Akridin. Der gleichzeitige Eintritt von Schwefel und Chloratomen in das Chinolinmolekül konnte bisher nicht beobachtet werden. Während ferner die Behandlung des Chinolins mit Schwefel zu dem nämlichen Thiochinanthren führte, wie diejenige mit Chlorschwefel, war der Verlauf dieser Reaction beim Akridin ein durchaus anderer. Wurde in ersterem Falle stets eine durch zwei Schwefelatome mit zwei Chinolinmolekülen verkettete anthracenartige Verbindung erhalten, so resultirte hier das Thioakridon resp. dessen tautomere Form, das Thioakridol, welches in einem Akridinmolekül ein Schwefelatom, und zwar in der Mesostellung enthält. Chemische Beziehungen zwischen Thioakridon und dem durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Akridin erhaltenen chlor- und schwefelhaltigen Körper vom Schmelzp. 306° sind nicht beobachtet worden. Die Beweglichkeit des Schwefelatomes im Thioakridon, bezw. die leichte Substituirbarkeit des Wasserstoffes der Sulfhydrilgruppe haben es möglich gemacht, einige bisher schwer erhältliche Abkömmlinge des Akridins, sowie eine Reihe neuer Derivate desselben herzustellen.

Von diesen waren die Aether des Thioakridols von Interesse, da ihre leichte Verseifbarkeit eine bequeme Methode zur Darstellung mancher Mercaptane bieten kann. In nebenstehender Tabelle (S. 491) sei eine kurze Uebersicht der hergestellten Präparate gegeben.

Unter Berücksichtigung der zu Beginn dieser Arbeit erwähnten Untersuchungen über die Pharmakodynamik des Schwefels wird gegenwärtig auch das Thioakridon auf Veranlassung von Herrn Prof. Edinger hinsichtlich des Grades

Nr.	Name	Formel	Darstellungsweise	Schmelzpunkt
1.	—	$C_{13}HNCl_2S_2$	Akridin + S_2Cl_2 im Rohr	306°
2.	Thioakridon	$C_{13}H_9NS$	a) Akridin + S im Rohr b) Akridon + P + S	275°
3.	Mesochlorakridin	$C_{13}H_8NCl$	a) Akridin + S_2Cl_2 in offenem Gefäss b) Thioakridon + PCl_5	119°
4.	Platindoppelsalz des Mesochloracridins	$PtCl_4(C_{13}H_8NClHCl)_2$	ms + $PtCl_4$ in salzsaurer Lösung	—
5.	Mesobromakridin	$C_{13}H_8NBr$	Thioakridin + P + Br	116°
6.	Pikrat desselben	$(C_{13}H_8NBr)C_6H_4O_7N_3$	ms-Bromakridin + Pikrinsäure	212°—213°
7.	Platindoppelsalz	$(C_{13}H_8NBrHCl)_2PtCl_4$	analog Nr. 4	—
8.	Mesojodakridin	$C_{13}H_8NJ$	ms-Bromakridin + NaJ	169°
9.	Dessen Pikrat	$(C_{13}H_8NJ)C_6H_4O_7N_3$	analog Nr. 6	204°
10.	Dessen Platindoppelsalz	$(C_{13}H_8NJHCl)_2PtCl_4$	Base + HCl + $PtCl_4$ ev. unter Beihülfe von Alkohol	—
11.	Akridon	$C_{13}H_9NO$	a) Durch Zersetzung von ms-Chlor-, Brom- und Jodakridin in saurer Lösung b) Verseifung der Alkylthioäther des Thioakridols c) Oxydation von Thioakridon mit 1. H_2SO_4 — 2. K_3FeCy_6 — 3. NaClO d) Aus Thioakridon + CH_3J bei 150° aus dem Polyjodid durch Sodalösung neben wenig Akridin	354°
12.	ms-Thioakridolbenzyläther	$C_{13}H_8NSC_7H_7$	Thioakridol + C_7H_7Cl in alkalischer Lösung	109°
13.	Pikrat	$(C_{13}H_8NSC_7H_7)(C_6H_4O_7N_3)$	analog 6	190°
14.	Platindoppelsalz	$(C_{13}H_8NSC_7H_7HCl)_2PtCl_4$	wie 4	—
15.	ms-Thioakridolmethyläther	$C_{13}H_8NS.CH_3$	a) Thioakridol + CH_3J im Rohr bei 80° b) Thioakridol + CH_3J nach Baumann-Schotten	114°
16.	Pikrinsäureverbindung	$(C_{13}H_8NS.CH_3 + C_6H_4O_7N_3)$	analog 6	205°
17.	Platindoppelsalz	$(C_{13}H_8NSCH_3HCl)_2PtCl_4$	wie 4	—
18.	Benzoësäureester d. Thioakridols	$C_{13}H_8NS—COC_6H_5$	Thioakridon + Benzoylchlorid in alkal. Lösung	209°
19.	Pikrinsäureverbindung	$C_{13}H_8NS—COC_6H_5 + C_6H_4O_7N_3$	wie 6	191°
20.	Tetranitroakridon	$C_{13}H_5N_5O_9$	Thioakridon + rauch. HNO_3	über 350°

seiner Giftigkeit eingehend geprüft und mit dem Akridin verglichen.

Die diesbezüglichen Untersuchungen wurden bereits in Frankfurt a. M. am Königl. Institut für angewandte Therapie des Herrn Geh. Rath Ehrlich durch Herrn Dr. Pröscher begonnen. Das Resultat der vorläufigen Ermittelungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Reizung der Schleimhäute, die man zunächst beim Arbeiten mit Akridin und auch mit Halogenakridin höchst unangenehm empfindet, beim Thioakridon nicht bemerkbar ist.

Bei Fütterungsversuchen konnte bisher durchschnittlich die fünffache Dosis Thioakridons verwendet werden, als dies beim Akridin möglich war.

Die Giftigkeit ist zwar bedeutend herabgemindert, scheint aber nicht völlig geschwunden zu sein, eine Erscheinung, die sich ungezwungen aus dem gleichzeitigen, zeitweiligen Mercaptancharakter der Substanz erklären lässt.

Somit erläutern auch diese Versuche wiederum weitere Beziehungen zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung in analogen Verbindungen.

Die eingehende Würdigung dieser Thatsachen wird später an anderem Orte erfolgen.

Im Anschluss an diese, von den bisherigen Ergebnissen theilweise sehr abweichenden chemischen Reactionen des Schwefelchlorids und Schwefelchlorürs wird demnächst berichtet werden, wie sich diese Reagentien den entsprechenden Kohlenwasserstoffen gegenüber verhalten.

Ueber die Einwirkung der höheren aliphatischen Säuren auf neutrale Alkalicarbonate;

von

J. Klimont.

Es ist bekannt, dass unter gewissen Vorsichtsmaassregeln die concentrirten Mineralsäuren mit neutralen Alkalicarbonaten nicht wie verdünnte Mineralsäuren glatt neutrale Salze neben Entbindung von Kohlensäure liefern, sondern sich zu Bicarbonaten umsetzen.[1]) Während nun die niedrigen Glieder der aliphatischen Säuren ähnlich wie verdünnte Mineralsäuren reagiren, stösst man beim Arbeiten mit höheren aliphatischen Säuren auf ähnliche Verhältnisse wie bei den concentrirten Mineralsäuren.

Lässt man nämlich eine wasserunlösliche aliphatische Säure, z. B. Stearinsäure, in einem geeigneten Lösungsmittel auf eine neutrale concentrirte Alkalicarbonatlösung in der Kälte einwirken, so entsteht das Alkalisalz dieser Säure, ohne dass Kohlensäure entweichen würde. Erhitzt man eine verdünnte Alkalicarbonatlösung mit Stearinsäure, so entweicht etwas Kohlensäure, jedoch augenscheinlich nicht in dem der molekularen Umsetzungsgleichung entsprechenden Verhältnisse. Um zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Säuren auf Carbonate einwirken, wurde eine halbnormale Lösung von Natriumcarbonat hergestellt und damit 1—2 Grm. mehrerer aliphatischer Säuren in alkoholischer Lösung titrirt.

Es resultirten die folgenden Zahlen:

1 Cm.³ Sodalösung enthielt 0,0530 Grm. Natriumcarbonat.
Caprinsäure, Siedep. 202° (110 Mm.).
1,2535 Grm. erforderten 12,2 Cm.³ Lösung.
Laurinsäure (aus Ol. laurin). Schmelzp. 43,2°.
1,1650 Grm. erforderten 11,4 Cm.³ Lösung.
Palmitinsäure, Schmelzp. 61,4°.
1,1140 Grm. Substanz erforderten 8,8 Cm.³ Lösung.
Stearinsäure, Schmelzp. 69,0°.

---

[1]) Vgl. Kraut-Gmelin, Lehrb. d. anorg. Chemie.

1,0900 Grm. Substanz erforderten 7,7 Cm.³ Lösung.
Arachinsäure (aus Oleum arachidis hergestellt). Schmelzpunkt ca. 75°.
1,1550 Grm. Substanz erforderten 7,5 Cm.³ Lösung.
Oelsäure (aus Olivenöl hergestellt).
1,2450 Grm. Substanz erforderten 9,2 Ccm.³ Lösung.

Rechnet man behufs Erkennung der molekularen Umsetzung die Substanz auf den 200sten Theil des Molekulargrammgewichtes um, so erforderten:

0,86	Grm.	Caprinsäure . . .	8,4	Cm.³	½-Normallösung
1,00	„	Laurinsäure . . .	9,8	„	„
1,28	„	Palmitinsäure . .	10,2	„	„
1,42	„	Stearinsäure . . .	10,0	„	„
1,56	„	Arachinsäure . . .	10,1	„	„
1,41	„	Oelsäure	10,4	„	„

Daraus geht ohne weiteres hervor, dass 1 Mol. Natriumcarbonat sich mit 1 Mol. Säure umsetzt; nur bei denjenigen Säuren, welche noch theilweise wasserlöslich sind, tritt auch theilweise eine halbmolekulare Umsetzung ein, wie dies z. B. bei Caprinsäure aus der geringeren Menge der Sodalösung erkennbar ist. Die Isolirung der einzelnen Reactionsprodukte unterlag einigen Schwierigkeiten, denn zunächst sind die Salze der höheren Fettsäuren schwer krystallisirbar; überdies entziehen sich beim Arbeiten mit concentrirter Lösung oder in Substanz die Reactionsprodukte theilweise der Einwirkung; verdünnte Lösungen hätten jedoch Wärmeoperationen unterzogen werden müssen, die den Verlauf der Reaction in anderem Sinne beeinflusst haben würden.

Die nachfolgend beschriebene Arbeitsmethode ermöglichte jedoch die glatte Isolirung der Reactionsprodukte.

Ca. 30 Grm. Oelsäure wurden in Benzol gelöst und mit concentrirter Sodalösung unter inniger Mengung derart gefällt, dass ein Ueberschuss an freier Oelsäure vorhanden war. Das Benzol wurde abgegossen und der Rückstand erst mit Aceton durchgeknetet, dann auf ein Saugfilter gebracht und mit Aceton gewaschen. Dieselbe Operation wurde wiederholt, bis sich die Masse nicht mehr fettig anfühlte. Nun wurde der Rückstand getrocknet, zerrieben, mit heissem Alkohol gekocht und filtrirt. Die gleiche Operation so lange

wiederholt, bis der Alkohol beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliess, ermöglichte die Entfernung der in Alkohol löslichen Seife unter Hinterlassung eines alkoholunlöslichen anorganischen Filterrückstandes. Letzterer wurde getrocknet und ergab bei der qualitativen Untersuchung Natriumoxyd und Kohlensäure. Die quantitative Analyse liess Natriumdicarbonat erkennen.

1,4030 Grm. Substanz ergaben 0,8810 Grm. Glühverlust.
1,7820 Grm. Substanz ergaben 0,9250 Grm. Kohlensäure.

Berechnet für $NaHCO_3$:

Glühverlust	Kohlensäure
63,10 %	52,39 %.

Gefunden:

Glühverlust	Kohlensäure
62,8 %	51,9 %.

Die Umsetzung zwischen den aliphatischen wasserunlöslichen höheren Säuren und Alkalicarbonaten verläuft mithin unter glatter Bildung von Bicarbonat.

Wien, 14. October 1901.

Ueber Ketonreactionen des γ-Lutidons;

von

P. Petrenko-Kritschenko und **S. Mosseschwili.**

(Vorläufige Mittheilung.)

Mit dieser kurzen Notiz wollen wir uns das Recht für weitere Untersuchungen der charakteristischen Reactionen der Pyridinketone vorbehalten. Unsere Versuche haben gezeigt, dass die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lutidon normal verläuft und ein entsprechendes Hydrazon giebt. Aequivalente Mengen des Lutidons und Phenylhydrazins, in Wasser gelöst und mit Essigsäure angesäuert, wurden auf dem Wasserbade einige Stunden lang erwärmt. Nach Neutralisation mit Soda und Abdampfen zur Trockne haben wir aus dem alkoholischen Auszuge blättrige Krystalle vom Schmelzpunkte 125° erhalten. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,1249 Grm. gaben 21 Ccm. N bei 762 Mm. und 19°.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3$:	Gefunden:
N	19,7	19,3 %.

Ganz anders verläuft die Reaction mit Hydroxylamin. Wir erwärmten Lutidon in wässriger Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin ungefähr 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach Neutralisation mit Soda und Abdampfen haben wir aus dem trocknen Rückstand mit Alkohol eine krystallinische Substanz ausgezogen, die bei 249° schmilzt. Diese Krystalle sind in Alkohol und Wasser leicht löslich.

0,1295 Grm. gaben 12 Ccm. N bei 750 Mm. und 20°.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N	20,2	10,4 %.

Es enthält also diese Substanz fast nur halb so viel Stickstoff, als theoretisch für ein normales Oxim erforderlich ist.

Weitere Untersuchungen müssen die Natur dieser Substanz aufklären.

Odessa, 1. November, Universität.

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

Ueber Derivate des p-Tolyl-α-naphtylamins; [1])

von

R. Gnehm und **Ed. A. Rübel.**

Sulfosäuren secundärer und tertiärer Amine werden schon seit Jahren zur Darstellung werthvoller Triphenylmethanfarbstoffe benutzt. Verschiedene derselben lassen sich ohne Schwierigkeit gewinnen, die Bildung anderer erfolgt jedoch mit den üblichen Mitteln nicht immer glatt. So lässt z. B. die Darstellung der Diphenylaminmonosulfosäure, aus welcher bekanntlich das hübsche Helvetiablau bereitet wird, nach dem Verfahren von Merz und Weith in der Ausbeute viel zu wünschen übrig. Durch Anwendung des Acetylderivates ist es im hiesigen Laboratorium gelungen, eine recht befriedigende Darstellungsmethode auszuarbeiten.[2])

Die damals erzielten, günstigen Resultate liessen es wünschenswerth erscheinen, auch andere secundäre Amine in analoger Richtung zu bearbeiten.

Wir haben zunächst das p-Tolyl-α-naphtylamin, ein Körper, der schon längst in der Industrie gebraucht wird und z. B. zur Herstellung des sogenannten „Nachtblau" dient, in den Kreis der Untersuchung gezogen, und ihn, weil noch wenig bekannt, auch auf andere Eigenschaften hin studirt.

Die wichtigsten Ergebnisse unserer Arbeit lassen wir nachstehend folgen.

Acetylirung von p-Tolyl-α-naphtylamin.

Die Acetylirung erfolgt ohne Schwierigkeit bei Anwendung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Eisessig ist nicht zu gebrauchen.

---

[1]) Aus der Dissertation des Herrn Eduard A. Rübel.

[2]) Ueber Sulfosäuren und einige andere Derivate des Diphenylamins von R. Gnehm und H. Werdenberg; Z. f. angew. Ch. 1899, 1027 u. 1051.

50 Grm. p Tolyl-α-naphtylamin werden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang am Rückflusskühler auf 180° erhitzt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich aus dem Reactionsprodukt eine braune, glasige Masse aus, die in der Wärme schmilzt. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser wird die überschüssige Essigsäure entfernt und der gesuchte Körper durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Essigäther in kleinen, weissen oder schwach fleischfarbenen Krystallen erhalten, die bei 124° schmelzen und leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Die Acetylgruppe haftet sehr fest und kann deshalb nicht mit den gebräuchlichen Mitteln abgespalten werden. Verdünnte Schwefelsäure wirkt weder auf dem Wasserbad, noch unter Druck bei 120°—140° verseifend ein; ebensowenig verdünntes, alkoholisches Kali (30 Grm. Aetzkali in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Alkohol auf 1 Liter verdünnt). Dagegen reagirt concentrirtes alkoholisches Kali.

Zur Acetylbestimmung wurde folgendermaassen verfahren.

0,5 Grm. Substanz wurden während 5 Stunden am Rückflusskühler mit 20 Ccm. 20 procent. alkoholischem Kali erhitzt, alsdann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, die Essigsäure durch Ansäuern mit Phosphorsäure frei gemacht, durch Abdestilliren unter mehrmaligem Wasserzusatz (bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt) gewonnen und mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator titrirt.

1. Verbraucht = 18,4 Ccm. $^1/_{10}$ *n*-NaOH.
2. Verbraucht = 18,6 Ccm. $^1/_{10}$ *n*-NaOH.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}ON$:	Gefunden: 1.	2.
CH_3CO	15,64	15,82	15,99 %

3. 0,2436 Grm. Substanz gaben 11,3 Ccm. feuchten N bei 15° und 730,6 Mm.

4. 0,1658 Grm. Substanz gaben 7,9 Ccm. feuchten N bei 18° und 730 Mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}ON$:	Gefunden: 3.	4.
N	5,09	5,22	5,28 %

Benzoylirung von p-Tolyl-α-naphtylamin.

20 Grm. p-Tolyl-α-naphtylamin werden mit 24 Grm. Benzoylchlorid am Rückflusskühler im Oelbad während mehrerer Stunden auf 130°—140° erhitzt. Höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil unter solchen Umständen leicht theilweise Verkohlung eintritt. Das Reactionsprodukt wird durch mehrfaches Auskochen von freier Benzoësäure und Salzsäure befreit. Durch Umkrystallisiren aus Essigäther wird das Benzoylderivat in Form von hellgelben, bei 140° schmelzenden Krystallen rein erhalten. Der Körper ist ziemlich gut löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Essigäther und Eisessig; Ligroïn bewirkt Verharzung. Er ist viel leichter verseifbar als die Acetylverbindung.

Die Bestimmung der Benzoylgruppe wurde, analog derjenigen der Acetylgruppe, mit (20 procent.) alkoholischem Kali u. s. w. vorgenommen.

Angewandt 0,5000 Grm. Substanz

1. Verbraucht: 14,5 Ccm. $^1/_{20}$ *n*-NaOH.
2. Verbraucht: 14,9 Ccm. $^1/_{10}$ *n*-NaOH.
3. 0,1580 Grm. Substanz gaben 6,2 Ccm. feuchten N bei 18° und 725,0 Mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}NO$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_6H_5CO	31,16	30,45	31,29	—
N	4,15	—	—	4,32 %.

Sulfosäuren des p-Tolyl-α-naphtylamins.

Die Behandlung von Tolylnaphtylamin mit Schwefelsäure behufs Gewinnung von Sulfosäuren gab keine befriedigenden Resultate. Zweckmässiger geht man von der Acetylverbindung aus.

Je nach der Stärke der Säure, der Einwirkungsdauer und der Temperatur, zeigt das Reactionsprodukt verschiedenartige Zusammensetzung. Schwefelsäuremonohydrat bei höherer Temperatur und Oleum geben Gemische von Polysulfosäuren; ausschliesslich Monosulfosäure erhält man durch Sulfuriren mit Monohydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Einwirkung von 66procent. Schwefelsäure auf Acetyl-p-tolyl-α-naphtylamin. — In der Kälte bildet

sich keine Sulfosäure; Acetyl-p-tolyl-α-naphtylamin löst sich mit grüner Farbe, fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Beim Erhitzen im Wasserbad findet Einwirkung statt; die Ausbeute an Sulfosäure ist von der Dauer des Erwärmens abhängig. 5 Grm. Ausgangsmaterial lieferten z. B. bei nur zweistündigem Erhitzen 1 Grm. sulfosaures Baryum, bei fünfstündigem hingegen $2^1/_2$ Grm. davon. Das hierbei entstehende Produkt stellt aber, wie die Analyse zeigte, keinen einheitlichen Körper dar, sondern besteht aus einem Gemisch von Mono- und Polysulfosäuren.

Das bei fünfstündigem Erhitzen erhaltene Salz enthielt 26,38 % Ba, was auf ein Gemisch von Di- (24,03 % Ba) und Trisulfosäure (28,64 % Ba) hindeutet.

Einwirkung von monohydratischer Schwefelsäure auf Acetyl-p-tolyl-α-naphtylamin.

Monohydrat wirkt auf das Amin leicht sulfurirend ein; bei gewöhnlicher Temperatur wird Monosulfosäure erhalten, während in der Wärme stärkere Sulfurirung eintritt. Der Einfluss der Temperatur ist am besten aus folgender Tabelle zu ersehen.

Versuch	Acetylverbindung	Monohydrat	Temperatur	Ausbeute an Ba-Salz in Grm.	% Ba	Rückstand
1	10	50	25°	2	16,22	8
2	10	50	35°	2	—	8
3	10	50	50°	$3^1/_2$	—	6
4	10	50	80°	10	18,8[1]	$^1/_2$
5	10	50	100°	9	19,68	$^1/_2$
6	10	50	100°	10	21,08	$^1/_2$

Bei höherer Temperatur und gleicher Einwirkungsdauer erhält man bessere Ausbeuten, aber stets Gemische von Mono- und Polysulfosäuren. Die Menge an Monosulfosäure wächst, wenn die Lösung des Ausgangsmateriales in Monohydrat bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen bleibt. Tritt hierbei keine Temperaturerhöhung ein, so bildet sich ausschliesslich Monosulfosäure, wie nachstehende Tabelle zeigt. (Zweckmässig verarbeitet man nicht zu grosse Mengen auf einmal.)

Versuch	Acetylverbindung	Monohydrat	Temperatur	Zeit in Tagen	Ausbeute anBa-Salz in Grm.	% Ba	Rückstand
1	10	50	25°	1	1,8	16,30	8
2	10	50	25°	2	2	16,26	7½
3	10	50	25°	7	5	16,40	5
4	20	100	25°	16	15	16,27	4

Einwirkung von 25procent. Oleum auf Acetyl-p-tolyl-α-naphtylamin.

In Oleum löst sich das Ausgangsprodukt viel leichter als in Schwefelsäure und ebenfalls mit dunkelgrüner Farbe. Schon bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich Gemische verschiedener (Mono- und Poly-)Sulfosäuren. Beim Erwärmen im Wasserbad scheint bereits weitergehende Zersetzung einzutreten; wenigstens zeigt das aus einem entsprechenden Reactionsgemisch isolirte Baryumsalz stark dunkle Färbung.

Mischungen von Monohydrat und Oleum, mit und ohne Zusatz von Phosphorpentoxyd, lieferten keine wesentlich günstigeren Resultate, d. h. es entstanden stets Gemenge und nicht, wie wir wünschten, einheitlich Monosulfosäure.

Als beste Arbeitsweise für die Darstellung der Acetylmonosulfosäure empfiehlt sich folgendes Verfahren.

In 50 Grm. Monohydrat, die sich in einem Kölbchen befinden, werden langsam unter Umschütteln 10 Grm. Substanz eingetragen. Bei sorgfältigem Arbeiten ist die Erwärmung gering (1°—2°), so dass nicht besonders gekühlt zu werden braucht. Das Gemisch wird 2 Wochen lang stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und das Ganze aufgewärmt. Der anfangs entstandene Niederschlag löst sich hierbei grösstentheils auf. Die Lösung wird abgegossen und der Rückstand nochmals mit Wasser behandelt. Es geht noch ein Theil in Lösung, da die Sulfosäure in Wasser bedeutend leichter löslich ist, als in verdünnter Schwefelsäure. Die jetzt verbleibende, unlösliche Masse besteht aus unreinem Ausgangsmaterial. Die vereinigten Flüssigkeiten werden heiss mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt, und — da das Baryumsalz nicht krystallisirt erhalten werden konnte — auf dem Wasserbad eingedampft und bei 100° getrocknet.

Acetylbestimmung. Die Acetylgruppe lässt sich durch blosse Destillation mit Phosphorsäure nicht austreiben; dagegen gelingt die Verseifung mit halbnormal-alkoholischem Kali.

1. 0,5000 Grm. Substanz wurden mit concentrirtem, alkoholischem Kali 4 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Phosphorsäure angesäuert und wie oben (s. Analyse des Acetylderivates) destillirt und titrirt. Verbraucht = 12,1 Ccm. $^1/_{10}$ *n*-Natronlauge.

2. 0,5000 Grm. Substanz wurden mit halbnormal alkoholischem Kali $4^1/_2$ Stunden lang erhitzt und im Uebrigen verfahren wie beim vorigen Versuch.

Verbraucht = 12,0 Ccm. $^1/_{10}$ *n*-Natronlauge.

	Berechnet für $(C_{19}H_{16}O_4NS)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
C_2H_3O	10,18	10,41	10,32 %.

Baryumbestimmung. Die Bestimmung wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure ausgeführt. Zur Oxydation von gebildetem BaS wird concentrirte Salpetersäure zugefügt und nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht.

1. 0,5122 Grm. Substanz gaben 0,1424 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,7036 Grm. Substanz gaben 0,1926 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{19}H_{16}O_4NS)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	16,21	16,35	16,10 %.

Die Alkalisalze (Na- und K-Salze) sind in Wasser sehr leicht löslich.

Darstellung der p-Tolyl-α-naphtylaminmonosulfosäure.

Das für die Darstellung der Diphenylaminmonosulfosäure ausgearbeitete, einfache und glatte Verfahren: Entacetylirung durch Kochen des mit Wasser bis auf 37 % Säuregehalt verdünnten Sulfurirungsgemisches[1]) — kann hier nicht zur Anwendung kommen. Die Acetyltolylnaphtylaminmonosulfosäure ist wohl löslich in concentrirter Schwefelsäure und sehr leicht in Wasser, in 37 procent. Schwefelsäure dagegen nicht. Bringt man das Reactionsgemisch durch Vermischen mit Wasser auf

[1]) Z. f. angew. Ch. 1899, S. 1029.

diesen Concentrationsgrad, so entsteht eine schleimige Ausscheidung. Beim Kochen tritt keine glatte Verseifung ein, wohl aber bilden sich dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte, neben denen sich unveränderte Acetylsulfosäure vorfindet. Auch bei anderen Verdünnungsverhältnissen war der Verlauf kein besserer. Ebensowenig führte die Behandlung mit Salzsäure und Jodwasserstoffsäure zum Ziel.

Es wurde deshalb zum alkoholischen Kali, als dem einzigen wirksamen Mittel, gegriffen.

10 Grm. monosulfosaures Baryum wurden mit 100 Ccm. halbnormalem, alkoholischem Kali 4 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. (Eine Acetylbestimmung mit dem Reactionsprodukt zeigte, dass durchgreifende Verseifung eingetreten war.) Aus dem Gemisch von tolylnaphtylaminmonosulfosaurem Baryum, Kaliumacetat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd konnte das erstere nicht in reinem Zustande abgeschieden werden, denn die Löslichkeitsunterschiede der vorhandenen Substanzen in Wasser und Alkohol sind zu gering.

Nach mehrfachem Umkrystallisiren wird das Baryumsalz der Tolylnaphtylaminmonosulfosäure, vermischt mit Kalium-Acetat und -Carbonat, in gelblichen Blättchen erhalten.

Condensationsversuche mit diesem verunreinigten Salz und Formaldehyd, behufs Gewinnung von Methanderivaten, führten zu keinen positiven Resultaten.

p-Tolyl-α-naphtylaminnitrosamin.

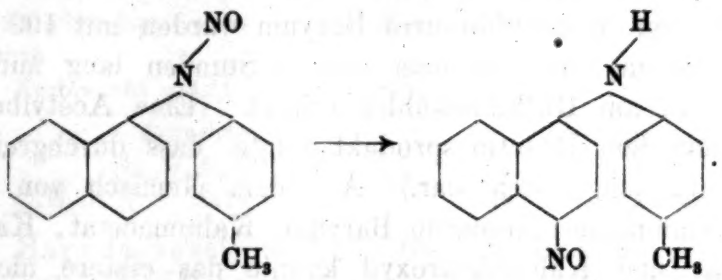
Zur Darstellung des Nitrosamins werden 10 Grm. p-Tolyl-α-naphtylamin in 50 Grm. Alkohol und 5 Ccm. concentrirte Salzsäure gelöst. Zur entstandenen Lösung fügt man unter Eiskühlung (0°) und Umrühren tropfenweise eine Lösung von 3 Grm. $NaNO_2$ in der doppelten Menge Wasser hinzu. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag neben einer schwarzen, schmierigen Masse. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und aus Alkohol werden schöne goldgelbe, bei 102° schmelzende Krystalle erhalten, die in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind.

0,1816 Grm. Substanz gaben 17,4 Ccm. feuchten N bei 20,0° und 726,0 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	10,69	10,46 %.

Umlagerung des p-Tolyl-α-naphtylaminnitrosamins zu p-Nitrosonaphtyltolylamin.

Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf das Nitrosamin wird eine p-Nitrosoverbindung erhalten:



Ein Theil Nitrosamin wird in einem Gemisc von fünf Theilen Aether und zwei Theilen Alkohol gelöst und in der Kälte ein Theil alkoholische Salzsäure zugegeben. Unter Erwärmung und Dunkelrothfärbung tritt lebhafte Reaction ein und im Verlauf weniger Minuten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Nach einigen Stunden wird filtrirt und der Rückstand mit Aether gut ausgewaschen. Er bildet braunschwarze, bronceglänzende Blättchen vom Schmelzp. 173° und stellt das Chlorhydrat des Nitrosonaphtyltolylamins dar. Die Ausbeute ist gut; man erhält an Gewicht ungefähr gleich viel Salz, als man Nitrosamin angewendet hat.

Beim Digeriren mit verdünntem Ammoniak entsteht das freie Nitrosonaphtyltolylamin in Form eines gelbbraunen Pulvers, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol in blutrothen, gekrümmten, derben, bei 161° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann, die in Alkohol, Aether, Holzgeist, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind.

Dass thatsächlich die p-Nitrosoverbindung vorliegt, ist u. a. aus folgenden Reactionen ersichtlich.

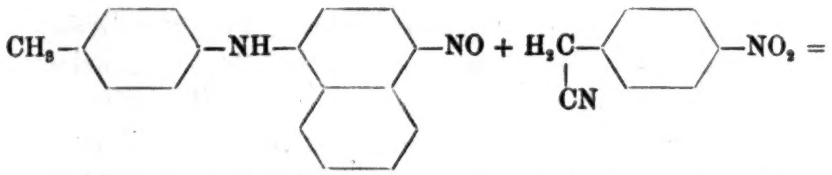
1. Bei der Einwirkung des Chlorhydrates auf β-Naphtol entsteht ein Oxazimfarbstoff.

2. Durch Reduction mit Zinkstaub bildet sich eine Ver-

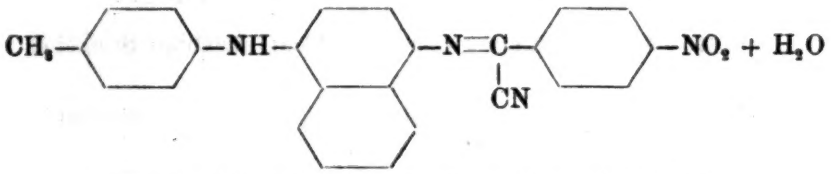
bindung, welche gegen Reagentien das Verhalten eines substituirten Diamins zeigt.

3. Mit p-Nitrobenzylcyanid liefert der Nitrosokörper ein Azomethinderivat.[1])

Zur Darstellung des letzteren werden molekulare Mengen der Nitrosoverbindung und des Cyanids in Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt, mit etwas gesättigter, wässriger Sodalösung versetzt und etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die anfangs rothbraune Farbe schlägt in Tiefblau um. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Nitrosonaphtyltolylamin + p-Nitrobenzylcyanid



p-Tolylamidonaphtyl-p-cyanazomethin-p-nitrophenyl.

Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Reactionsprodukt wird, zur Entfernung der Soda, mit Wasser gewaschen, das zurückbleibende, blaue Pulver getrocknet und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt. Aus ersterem Lösungsmittel erhält man prachtvoll violette, bronceglänzende Blättchen, die im durchfallenden Lichte blutroth erscheinen; die alkoholische Lösung ergiebt braune, ebenfalls broncirende Blättchen. Durch verdünnte Säure spaltet sich der Körper in Diamin und Nitrobenzoylcyanid; er ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwieriger in Alkohol, Ligroïn, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 218°.

0,0920 Grm. Substanz gaben 11,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 709,8 Mm.

---

[1]) Sachs, Ber. **32**, 2344; **33**, 9591; **34**, 118; D. R. P. Kl. 12, Nr. 109486; P. A. Nr. S. 12467 u. S. 13307.

	Berechnet für $C_{25}H_{18}N_4O_2$:	Gefunden:
N	13,79	13,95 %.

Nitroderivate.

Mononitroacetyl-p-tolyl-α-naphtylamin. Zu einer Lösung des Acetyltolylnaphtylamins in der zehnfachen Menge Eisessig lässt man langsam 1 Mol. concentrirte Salpetersäure zutropfen, wobei sofort stark rothbraune Färbung eintritt. Destillirt man einen Theil des Eisessigs ab, so scheidet sich beim Erkalten ein hellgelbes Krystallpulver ab, das auf einem Filter gesammelt wird. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge kann die Ausbeute noch etwas vermehrt werden. Wird der Niederschlag mehrmals aus Eisessig und aus Essigäther umkrystallisirt, so erhält man einen bei 240° schmelzenden Körper, der, wie die Analyse zeigt, aus der Mononitroverbindung des Acetyltolylnaphtylamins besteht. Er ist löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Essigäther und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

1. 0,1615 Grm. Substanz gaben 12,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 707,0 Mm.

2. 0,1425 Grm. Substanz gaben 10,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 726,1 Mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	8,75	8,48	8,43 %.

Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali tritt Verseifung ein. Eingiessen in Wasser, Filtriren und Bestimmen der Essigsäure im Filtrat liefert den Beweis hierfür. Der gewonnene Niederschlag kann durch Reinigen mit Benzol als feines, gelbes, bei 114° schmelzendes Pulver erhalten werden. Durch directes Nitriren des Tolylnaphtylamins (s. unten) wird eine, von dieser verschiedene Mononitroverbindung erhalten, welche den Schmelzp. 188° zeigt. Die Nitrogruppe tritt also in diesem Falle in eine andere Stelle als beim Nitriren des Acetylderivates.

0,0378 Grm. Substanz gaben 5,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 718,2 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	10,07	10,38 %.

Nitrirung des Tolylnaphtylamins. Durch Behandlung einer Lösung des Amins in Eisessig mit Salpetersäure entsteht ein Reactionsgemisch, aus welchem zwei Nitrokörper in reinem Zustande isolirt werden konnten.

Zu deren Gewinnung wurden folgende Versuche ausgeführt.

In einem Kölbchen wurden 10 Grm. des Amins, in 100 Grm. Eisessig gelöst, das eine Mal mit 6 Grm. (= 1 Mol.), das andere Mal mit 12 Grm. (= 2 Mol.) und das dritte Mal mit 18 Grm. (= 3 Mol.) concentrirter Salpetersäure unter Wasserkühlung tropfenweise versetzt. Die Lösung nimmt eine tiefbraune Färbung an und in allen drei Fällen entsteht ein dicker brauner Niederschlag. Nach einiger Zeit wurde der letztere auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und zur Reinigung mit Benzol ausgekocht. Der lösliche Theil verhält sich in allen drei Fällen gleich. Durch Verdunsten des Lösungsmittels konnten unter keinen Bedingungen Krystalle erhalten werden, es entsteht stets ein Teig. Wird jedoch die heisse Benzollösung sorgfältig mit Ligroïn versetzt, ohne dass dadurch dauernde Trübung auftritt, so scheidet sich beim Erkalten ein braunes, krystallinisches Pulver aus. Auf erneuten Zusatz von Ligroïn zur Mutterlauge bildet sich wiederum eine Ausscheidung u. s. w. Es konnten auf diese Art sechs Fractionen erhalten werden, die alle aus dem gleichen Produkte, d. h. aus einem Gemisch von Mono- und Dinitroverbindungen, bestehen. (Der N-Gehalt variirt je nach der Menge der zugesetzten Salpetersäure, liegt aber stets zwischen 10,07 % und 12,58 %.)

Verwendet man bei der Nitrirung blos 1 Mol. Salpetersäure und kühlt gut während der Einwirkung, so erhält man eine bei 188° schmelzende Mononitroverbindung.

1. 0,1210 Grm. Substanz gaben 10,8 Ccm. feuchten N bei 18° und 726,0 Mm.

2. 0,1094 Grm. Substanz gaben 10,2 Ccm. feuchten N bei 18° und 715,2 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	10,07	9,84	10,12 %.

Der in Benzol unlösliche Theil des Nitrirungsgemisches kann bei Anwendung grösserer Mengen an Salpetersäure in

besserer Ausbeute erhalten werden. Wirken beispielsweise 10 Mol. Säure ein, so verbleiben nach dem Auskochen mit Benzol im Soxhlet-Apparat $3^1/_2$ Grm. Rückstand (auf 10 Grm. Ausgangsmaterial), während derselbe bei den vorhergehenden Versuchen nur ca. 1 Grm. betrug. Die Analyse ergab Resultate, die auf ein Trinitrotolylnaphtylamin stimmen. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich dagegen in Nitrobenzol und mit dunkelrother Farbe in wässrigen Alkalien (die niedriger Nitrirten sind darin unlöslich). Der Schmelzpunkt liegt bei 245°.

1. 0,1382 Grm. Substanz gaben 19,6 Ccm. feuchten N bei 18° und 726,0 Mm.

2. 0,1400 Grm. Substanz gaben 20,0 Ccm. feuchten N bei 17° und 710,6 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_4O_6$:	Gefunden: 1.	2.
N	15,22	15,64	15,47 %

In der Schwefelschmelze liefert die Trinitroverbindung ein Reactionsprodukt, welches Baumwolle in alkalischen Bädern braun färbt.

Versuche, welche Beiträge zur Aufklärung der Constitution der Nitroverbindungen hätten liefern sollen, führten ausschliesslich zu negativen Resultaten.

Um zu ermitteln, ob die Nitrogruppe im Tolyl- oder im Naphtalinkern sitzt, nahmen wir in Aussicht, einerseits Chlornitronaphtaline auf p-Toluidin, andererseits Chlornitrotoluole auf α-Naphtylamin zur Einwirkung zu bringen. Das Bestreben, auf diesem Wege zu Nitrotolylnaphtylaminen von bekannter Constitution zu gelangen, welche ein willkommenes Vergleichsmaterial für die auf andere Art bereiteten Derivate gewesen wären, blieb ohne Erfolg.

$\alpha_1\,\alpha_2$-Chlornitronaphtalin wurde mit einer alkoholischen Lösung von p-Toluidin mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt; aus dem Reactionsprodukt konnten beide Substanzen in unverändertem Zustande isolirt werden.[1]) Nicht

[1]) Im Gegensatz hierzu wirken Dinitrobrombenzol und α-Naphtylamin, ferner Dinitrochlorbenzol uud p-Toluidin auf einander ein. S. Schöpff, Ber. 22, 903; 23, 1839; Heim, Ber. 21, 2302; Willgerodt, Ber. 9, 977.

anders verlief der Versuch beim Erhitzen von Chlornitronaphtalin in einem Ueberschuss von p-Toluidin auf 160°[1]; auch in Benzollösung[2]) wirken die beiden Körper nicht auf einander ein und ebenso wenig in absolutem Alkohol unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat.[3])

Um eine kräftigere Wirkung zu erzielen, wurden die beiden Ausgangsmaterialien in Gegenwart von metallischem Natrium[4]) auf 230° erhitzt. Aus dem schwarzen Einwirkungsprodukt konnte durch Behandeln mit Alkohol (zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial) und darauf folgendem Digeriren mit Benzol unter Zusatz von Ligroïn ein braunes Pulver abgeschieden werden, das aber offenbar keine einheitliche Verbindung darstellt. Eine Einwirkung hat hierbei zweifellos stattgefunden, nicht aber im gewünschten Sinne.

Auch die Anwendung von Natriumalkoholat führte nicht zum Ziel.

Die negativen Ergebnisse stimmen übrigens mit Beobachtungen aus älterer und neuerer Zeit überein. Schöpff[5]) betont bereits, dass der Austausch von Halogenatomen im Benzolkern um so leichter erfolgt, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind; sehr schwer geht die Reaction, wenn nur eine Nitrogruppe und diese in Orthostellung zum Halogen gelegen ist, gar nicht, wenn die Nitrogruppe die Parastelle einnimmt.

Bromirung von p-Tolyl-α-naphtylamin.

Brom wirkt auf eine Lösung von Tolylnaphtylamin in Eisessig oder Benzol oder Alkohol unter Erwärmung energisch ein. Am besten eignet sich eine Schwefelkohlenstofflösung. Zur Gewinnung verschiedener Substitutionsprodukte löst man das Amin in Schwefelkohlenstoff und giebt unter Kühlen und Schütteln die abgewogene Menge Brom zu. Darauf wird das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand auf dem Wasser-

---

[1]) S. Clemm, Ber. 3, 128, Dinitrodiphenylamin aus Dinitrobrombenzol und Anilin.

[2]) Merz u. Weith, Ber. 15, 2720.

[3]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D.R.P. 116677.

[4]) Häussermann u. Bauer, Ber. 32, 1912; Herz, Ber. 23, 2541.

[5]) Ber. 22, 903. S. auch Julius, Ch. Ztg. 1901, Nr. 17, 182.

bad getrocknet. Dieser verhält sich je nach der angewandten Menge Brom verschieden.

Bei der Einwirkung von einem Molekül Brom hinterbleibt ein graues Pulver, aus welchem durch verschiedene Solventien, wie Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. ein kleiner Theil entfernt werden kann, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen dunkelgrünen, nicht krystallisirenden Teig darstellt. Die Hauptmasse bleibt ungelöst, schmilzt bei 220° und besteht aus Monobromtolylnaphtylamin.

Die Brombestimmung geschieht, da die Substanz gegen Salpetersäure äusserst widerstandsfähig ist, zweckmässig durch Verschmelzen mit Soda und Salpeter.

1. 0,4946 Grm. Substanz gaben 0,2940 Grm. AgBr.
2. 0,4174 Grm. Substanz gaben 0,2491 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}NBr$:	Gefunden: 1.	2.
Br	25,64	25,30	25,40 %

Werden zwei, drei oder vier Moleküle Brom verwendet, so entstehen unerquickliche Produkte, die sich nicht zur Analyse eignen, während mit grösseren Brommengen schön krystallisirte Produkte erhalten werden.

Lässt man fünf Moleküle Brom zutropfen, so entweicht beim Eindampfen neben Bromwasserstoff ein kleiner Theil unangegriffenes Brom und es verbleibt eine schon in der Wärme vollkommen trockne, graubraune Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol erhält man Tetrabromtolylnaphtylamin in Form von schönen Krystallen, die bei 162° schmelzen, in Alkohol äusserst schwer löslich sind und sich, im Gegensatz zum Monobromderivat, mit Salpetersäure leicht zersetzen lassen. Die Brombestimmung wird deshalb durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr ausgeführt.

0,2550 Grm. Substanz gaben 0,3496 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}NBr_4$:	Gefunden:
Br	58,29	58,34 %

Bei Anwendung von zehn Molekülen Brom entsteht ein Gemisch von Hexa- und Tetrabromtolylnaphtylamin, die durch fractionirte Krystallisation aus Benzol getrennt werden können.

Die Tetrabromverbindung schmilzt bei 212°, ist nicht identisch mit der oben erwähnten, krystallisirt in 1—2 Mm. grossen Tafeln und ist in Benzol weniger leicht löslich als das Hexabromderivat. Bei andauerndem Erhitzen auf 115° bleibt sie völlig unverändert.

0,2012 Grm. Substanz gaben 0,2748 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}NBr_4$:	Gefunden:
Br	58,29	58,12 %.

Hexabromtolylnaphtylamin, in Benzol bedeutend leichter löslich als die vorige Verbindung, krystallisirt in grünlichgelben, kurzen Säulen, die bei 185° schmelzen und sich bei andauerndem Erhitzen auf 115° zersetzen.

0,2400 Grm. Substanz gaben 0,3808 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_9NBr_6$:	Gefunden:
Br	67,89	67,52 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung.

Hexabromtolylnaphtylamin.

0,1048 Grm. in 13,760 Grm. Benzol gelöste Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,052°. Nach der Formel:

$$M = \frac{P\,C}{E}$$

berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = \frac{0{,}1048 \,.\, 100 \,.\, 50}{13{,}760 \,.\, 0{,}052} = 732.$$

(P = Anzahl Gramme, welche in 100 Grm. des Lösungsmittels enthalten sind;
C = Molekulardepression des Lösungsmittels, für Benzol = 50;
E = Gefrierpunktserniedrigung).

Berechnet für $C_{17}H_9Br_6N$ = 707.

Tetrabromtolylnaphtylamin, Schmelzp. 212°.

0,0618 Grm. in 13,550 Grm. Benzol gelöste Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,040°.

$$M = \frac{0{,}0618 \,.\, 100 \,.\, 50}{13{,}550 \,.\, 0{,}040} = 570.$$

Berechnet für $C_{17}H_{11}NBr_4$ = 549.

Die Eigenschaften der untersuchten Bromderivate sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Verbindung	$C_{17}H_{14}NBr$	$C_{17}H_{11}NBr_4$	$C_{17}H_{11}NBr_4$	$C_{17}H_9NBr_6$
Schmelzpunkt	220°	212°	162°	185°
Löslichkeit in Alkohol	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Aether	„	schwer	ziemlich	ziemlich schwer
Benzol	„	ziemlich leicht	leicht	leicht
Chloroform	„	„ „	„	ziemlich leicht
Xylol	„	„ „	„	leicht
Eisessig	„	sehr schwer	ziemlich	ziemlich schwer

Chinonimidfarbstoffe.

Farbstoff aus p-Tolyl-α-naphtylamin und Nitrosodimethylmetamidophenol.

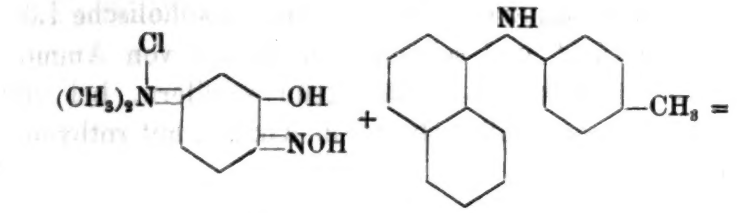
10 Grm. Tolylnaphtylamin werden in der zehfnachen Menge Eisessig gelöst und auf 70°—80° erhitzt. Hierauf trägt man portionenweise das Nitrosodimethylmetamidophenolchlorhydrat in kleinem Ueberschuss ein. Die grüne Schmelze wird zum Kochen erhitzt, wobei die Farbe sofort in Blau umschlägt. Nach einer halben Stunde wird in Wasser gegossen, das Reactionsgemisch einige Zeit stehen gelassen und der ausgeschiedene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet. Durch Umkrystallisiren des Rohproduktes (ca. 20 Grm.) aus heissem Alkohol erhält man ca. 8 Grm. reinen Farbstoff. Dieser ist in reinem Wasser etwas löslich, in Brunnenwasser (kalkhaltig) fällt beim Stehen die Base aus. Er löst sich in Alkohol und Eisessig. Beim Verdünnen geht das Tiefblau der alkoholischen Lösung nach und nach in Violett, Weinroth bis Rosa über; versetzt man die alkoholische Lösung mit Ammoniak, so schlägt die Farbe um und allmählich fällt die Farbbase in feinen, braunrothen Nädelchen aus. Sie schmilzt bei 199°, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem etwas besser löslich.

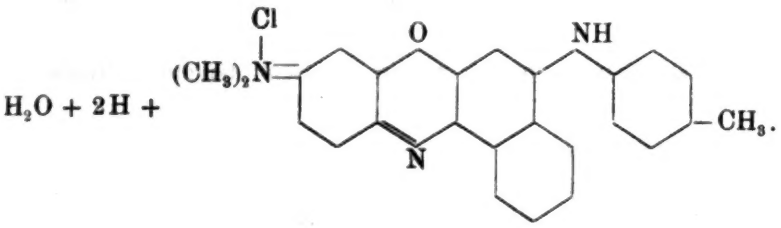
0,1048 Grm. Substanz gaben 10,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 720,0 Mm.

0,1280 Grm. Substanz gaben 12,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 724,1 Mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
N	11,08	11,26	10,99 %

Die Bildung des Farbstoffes erfolgt gemäss der Gleichung:





Dass thatsächlich ein tolylirtes Nilblau entstanden ist, lässt sich in analoger Art beweisen, wie dies Nietzki und Bossi[1]) für das niedrigere Homologe, das Phenylderivat, gethan haben.

Ein mit dem obigen identischer Farbstoff bildet sich durch Erhitzen von Meldolablau mit p-Toluidin. Die Umwandlung erfolgt durch zweistündiges Erhitzen einer alkoholischen Meldolablau-Lösung mit einem Ueberschuss von p-Toluidin auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Die Umwandlung kann mit dem Spectroskop verfolgt werden. S. unten. Unter Zusatz von etwas Salzsäure lässt man auskrystallisiren.

Der Farbstoff zeigt alle Eigenschaften des oben beschriebenen, der aus Tolylnaphtylamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat entstanden ist.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet Ammoniak die Base in braunen Nadeln ab, die bei 199° schmelzen.

0,0890 Grm. Substanz gaben 9,0 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 724,2 Mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
N	11,08	11,17 %

Aus p-Tolyl-α-naphtylamin und salzsaurem Nitrosodiäthylmetamidophenol wird beim Erwärmen in

[1]) Ber. 25, 2998.

Alkohol- oder Eisessiglösung unter ähnlichen Bedingungen, wie sie eben bei Anwendung des Nitrosodimethylmetamidophenols beschrieben wurden, ein dem vorigen analoger Farbstoff erhalten. Dieser ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig; die stark verdünnte alkoholische Lösung ist weinroth gefärbt und scheidet auf Zusatz von Ammoniak die Base in Nädelchen aus, die grün schillern, bei 209,5° schmelzen, in Wasser unlöslich und in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich sind.

1. 0,1400 Grm. Substanz gaben 0,4106 Grm. CO_2 und 0,0852 Grm. H_2O.

2. 0,1006 Grm. Substanz gaben 9,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 732,2 Mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{25}ON_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	79,61	79,99	—
H	6,14	6,76	—
N	10,82	—	10,62 %.

Zu demselben Farbstoff gelangten wir durch Erhitzen des Diäthylnaphtophenoxazimiumchlorids (aus salzsaurem Nitrosodiäthylanilin und β-Naphtol) mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung.

In allen Eigenschaften stimmt derselbe mit dem vorigen überein. Die Base schmilzt bei 209,5°.

0,1264 Grm. Substanz gaben 11,9 feuchten Stickstoff bei 18° und 730,0 Mm.

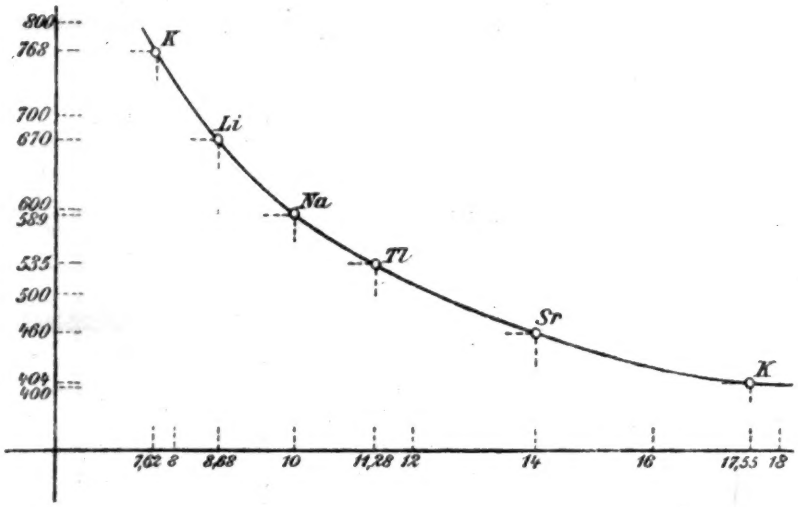
	Berechnet für $C_{27}H_{25}ON_3$:	Gefunden:
N	10,32	10,44 %.

Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

Das zur Untersuchung benutzte Spectroskop wurde so eingestellt, dass die Frauenhofer'sche D-Linie genau auf den Scalentheil zehn zu liegen kommt. Zur Construction der Curve wurden folgende Punkte benutzt:[1])

[1]) Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe; J. Formánek, spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin, Verlag von J. Springer, 1900.

Element	Scalentheil	Wellenlänge in Milliontel eines Millimet. nach Angström	
K	7,62	768	
Li	8,68	671	
Na	10,00	589	(Mitte zwischen den beiden Linien)
Tl	11,28	535	
Sr	14,00	461	(blaue Strontianlinie)
K	17,55	404	



Zur Prüfung gelangten folgende Farbstoffe:

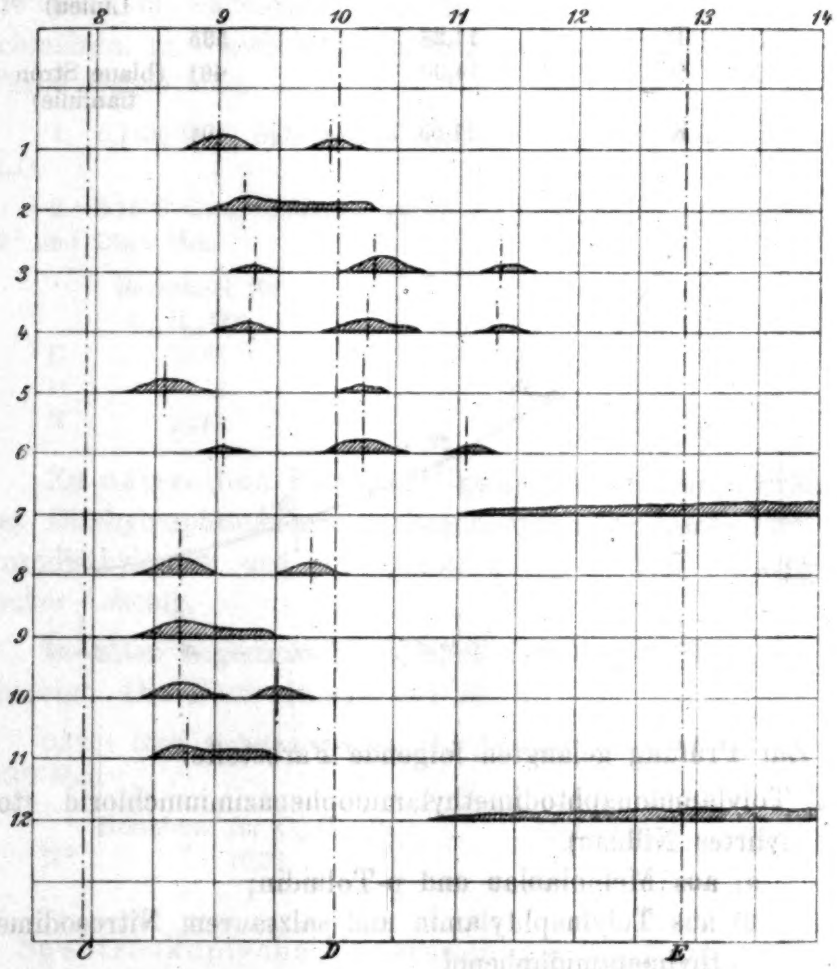
A) Tolylamidonaphtodimethylamidophenazimiumchlorid (tolylirtes Nilblau),
   a) aus Meldolablau und p-Toluidin;
   b) aus Tolylnaphtylamin und salzsaurem Nitrosodimethylmetamidophenol.

B) Tolylamidonaphtodiäthylamidophenazimiumchlorid (tolylirtes „Aethyl"-Nilblau),
   a′) aus Diäthylamidonaphtophenazimiumchlorid und p-Toluidin;
   b′) aus Tolylnaphtylamin und salzsaurem Nitrosodiäthylmetamidophenol.

C) Nilblau der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

D) Meldolablau.

Die Farbstoffe *a* und *b* zeigten, wie nicht anders zu erwarten war, identische Absorptionsspectren, nämlich in wässriger Lösung einen Hauptstreifen bei 8,7 (Wellenlänge 670) und einen Nebenstreifen rechts bei 9,8 (600). Die alkoholische Lösung zeigt nur einen Streifen bei 8,7 (670) mit Schatten rechts.



Diese Ergebnisse stehen in Uebereinstimmung mit der Charakteristik der Gruppen von Formánek.[1])

Ganz analog verhalten sich *a'* und *b'*; es erscheint in wässriger Lösung wieder ein Hauptstreifen mit einem Nebenstreifen rechts, und zwar bei 8,7 (670) und 9,5 (615) und in alkoholischer Lösung ein Streifen mit Schatten rechts bei 8,7

[1]) A. a. O. S. 38.

(670). Durch den Einfluss der Aethylgruppen wird somit der Nebenstreifen etwas nach links verschoben.

Ammoniakzusatz bringt in jedem Fall einen breiten Streifen im blauen und violetten Felde hervor, der bei Anwendung einer alkoholischen Lösung bleibend ist (weil Alkohol die Base in geringem Maasse löst), in wässriger Lösung jedoch sofort verschwindet (da die Base ausfällt und die Lösung farblos wird).

Das Spectroskop leistet bei der Herstellung der Farbstoffe gute Dienste. Um z. B. die Einwirkung von p-Toluidin auf das Meldolablau zu verfolgen, genügt es, für das Ausgangsprodukt den Streifen bei 10,3 (575) festzustellen, mit p-Toluidin zu kochen und eine neue Probe zu machen. Die Einwirkung ist beendigt, wenn sich der Streifen bei 8,7 (670) mit Schatten rechts befindet.

Die Resultate der spectroskopischen Untersuchung finden sich auf vorstehender Tafel zusammengestellt.

Erklärung zu den Tafeln.

1. Nilblau A (B. A. u. S. F.) in Wasser.
2. „ „ in Alkohol.
3. Meldolablau in Wasser.
4. „ in Alkohol.
5. „Aethyl"-Meldolablau in Wasser.
6. „ „ in Alkohol.
7. Nilblau A in Wasser + Ammoniak.
8. Tolylirtes Nilblau in Wasser.
9. „ „ in Alkohol.
10. Tolylirtes „Aethyl"-Nilblau in Wasser.
11. „ „ „ in Alkohol.
12. „ „ „ in Alkohol + Ammoniak.

Zur Kenntniss mehrgliedriger heterocyclischer Verbindungen;

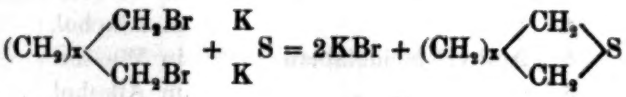
von

A. Kötz und **Otto Sevin.**

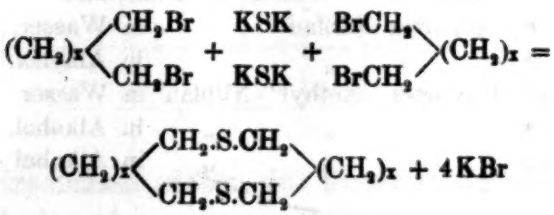
(1. Mittheilung.)

Um einen Beitrag zur Kenntniss der sieben-, acht- und mehrgliedrigen heterocyclischen Verbindungen zu liefern, haben wir solche Reactionen in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, die zu Körpern führen, deren ringförmiges Atomgerüst ausser Kohlenstoffatomen Schwefelatome als Glieder aufweist. Von den Methoden, die zur Verbindung von Schwefel- und Kohlenstoffatomen zu ringformigen Gebilden dienen können, haben wir folgende in Anwendung gebracht.

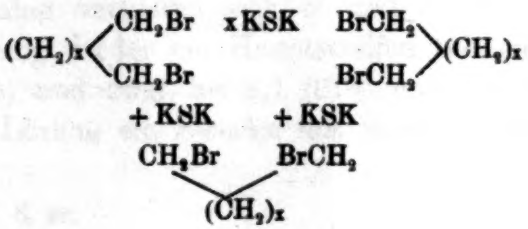
Die Schliessung offener Kohlenstoffketten zum Ring durch Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome mittelst eines Schwefelatomes erfolgt bei der Einwirkung von Alkalimonosulfiden auf Dihalogenverbindungen, deren Halogene sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden. Der Vorgang wird durch die Gleichungen:

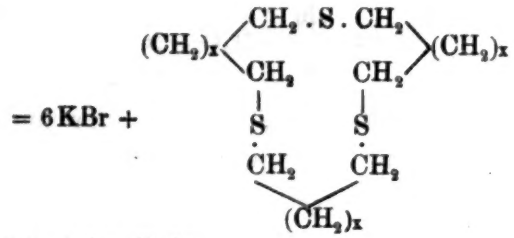


oder



oder

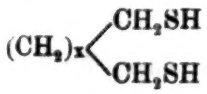




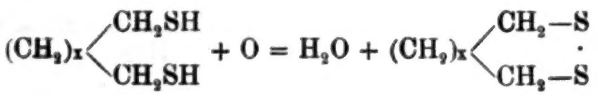
und andere veranschaulicht.

Diese Reaction kann, wie ersichtlich, zu Ringen mit kleiner oder grosser Gliederanzahl führen. (Bildung geschlossener Sulfide).

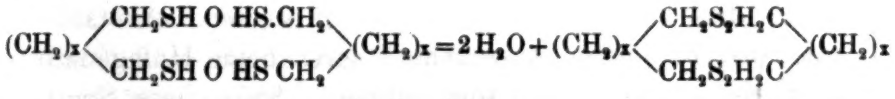
Cyclische Verbindungen, zu denen der Ringschluss durch Verkettung zweier Schwefelatome bewirkt wird, entstehen aus den zweiwerthigen Mercaptanen, z. B.



durch Oxydation mittelst sauerstoffabgebender Körper gemäss den Gleichungen

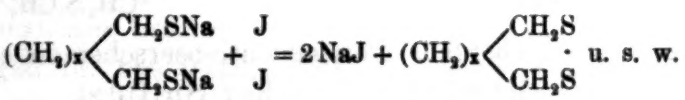


oder



u. s. f., je nachdem der Sauerstoff den zur Bildung des Wassers erforderlichen Wasserstoff aus einem oder verschiedenen Molekülen nimmt.

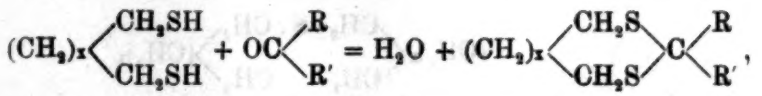
Dieselben Verbindungen werden erhalten bei Behandlung der Alkalisalze der Mercaptane mit Halogenen, wie es z. B. aus der Gleichung



hervorgeht. (Bildung cyclischer Disulfide).

Die zweiwerthigen Mercaptane können ferner ringförmige Gebilde liefern, indem die beiden Schwefelatome durch ein Kohlenstoffatom verbunden werden. Dies geschieht, wenn sie mit Aldehyden oder Ketonen condensirt werden.

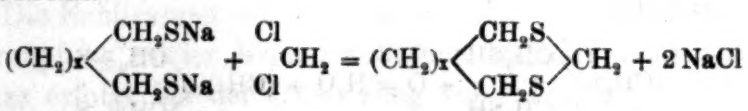
Die Gleichung



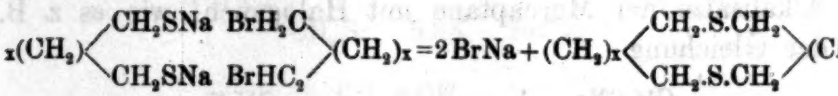
worin R und R′ Wasserstoff, Alkyle oder andere Reste bedeuten, veranschaulicht die Bildung der ringförmigen Mercaptale und Mercaptole. Auch bei dieser Reaction können polymere Modificationen mit grösserer Gliederzahl im Ring entstehen, wenn der Aldehyd oder das Keton anstatt mit den beiden Sulfurylgruppen eines Moleküls mit denen verschiedener Moleküle reagirt. Diese Art von Körpern erhält man auch bei dem Zusammenbringen der Mercaptide mit Körpern, welche wie das Methylenchlorid CH_2Cl_2 die Gruppirung

haben.

Die Dihalogenmalonsäure, Dichloressigsäure, das Phosgen u. a. sind hier zu erwähnen. Den Verlauf der Reaction lässt das Schema:



erkennen. Die Möglichkeit zur Bildung von Polymeren ist auch bei diesem Process in Betracht zu ziehen. Anstatt von Dihalogenverbindungen auszugehen, deren beide Halogenatome sich an einem Kohlenstoffatom befinden, kann diese Synthese auch auf solche ausgedehnt werden, bei denen die Halogene an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften. Auf diese Weise wird die Verknüpfung der beiden Schwefelatome durch mehrere Kohlenstoffatome bewirkt.



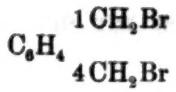
Hierbei sind ebenfalls Polymerisationserscheinungen nicht ausgeschlossen. (Bildung cyclischer Sulfide).

Zu Beginn unserer Untersuchungen war von mehrgliedrigen Ringen, deren Glieder Kohlenstoff und Schwefel sind, nur wenig bekannt.

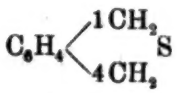
Hjelt[1]) hatte aus Paraxylenbromid

---

[1]) Ber. 22, 2904.

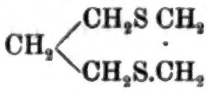


und Alkalisulfid ein Sulfid gewonnen, dem er die Zusammensetzung

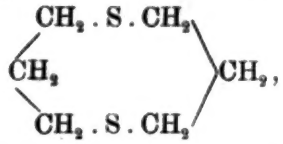


zuschreibt und einen siebengliedrigen Ring zu Grunde legt.

Im Laufe der Untersuchung veröffentlichten Authenrieth und Wolff[1]) die Gewinnung eines siebengliedrigen cyclischen Disulfides der Formel



und eines achtgliedrigen cyclischen Disulfides der Formel



die sie aus Trimethylennatriummercaptid und Aethylenbromid resp. Trimethylenbromid erhielten und in die entsprechenden Disulfone überführten.

Der eine[2]) von uns hat in einer kurzen Mittheilung über die durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumsalze der drei (o, m, p) Xylylensulfhydrate entstehenden Mercaptale berichtet und die Vermuthung ausgesprochen, dass sie eine ringförmige Verkettung von 7, 8 und 9 Atomen aufweisen. Mit Rücksicht auf die im Heft 9 der diesjährigen Berichte veröffentlichten Versuche von Authenrieth[3]) und Hennings mit den von uns dargestellten Xylylensulfhydraten[4]) berichten wir über einen Theil der in der Doctorarbeit des einen von uns ausführlicher beschriebenen Versuche.

Es galt für uns festzustellen, wie gross die Tendenz zur Bildung von Kohlenstoff-Schwefel-Ringen mit 7 und mehr Gliedern ist, und zwar war es interessant, zu untersuchen, ob mit Hülfe der 3 Xylylensulfhydrate Ringe mit 7—14 Atomen zu gewinnen sind oder ob Polymerisationserscheinungen zu

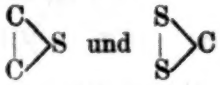
---

[1]) Ber. **32**, 1389. [2]) Das. **33**, 730.
[3]) Das. **34**, 1772. [4]) Das. **33**, 729.

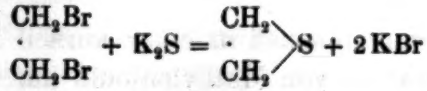
Gebilden führen, in denen wir mehrgliedrige Ringe annehmen müssen.

Ueber die bisher von anderer Seite untersuchten Verbindungen, deren ringförmiges Atomgerüst aus Kohlenstoff- und Schwefelatomen besteht, ist zu bemerken, 1. dass Fünf- und Sechsringe sich leicht bilden; 2. dass die Versuche zur Bildung von Drei- und Vierringen in den weitaus meisten Fällen zu Sechs- und Neun- bezw. Acht- und Zwölfringen führten; 3. dass die Angaben über die bisher als sieben- und achtgliedrige Verbindungen angesprochenen (oben erwähnten) cyclischen Disulfide nicht genügen, um festzustellen, ob bei deren Darstellungsversuchen die Erscheinung der Polymerisation völlig ausgeschlossen ist.

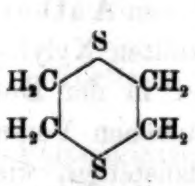
Bei Dreiringen aus Schwefel- und Kohlenstoffatomen kommen die Configurationen



in Betracht. Die Bildung der ersteren hätte man bei der Einwirkung von Schwefelalkalien auf Aethylendihalogenid gemäss der Gleichung



erwarten sollen; je nach Anwendung von wässriger oder alkoholischer Schwefelkaliumlösung erhielt man aber ein sehr beständiges Polymeres des Dimethylensulfides oder ein durch Phenol in das bei 112° schmelzende krystallinische Diäthylendisulfid

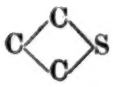


übergehendes Polymeres $(C_2H_4S)_x$.[1]) Körper, denen die Atomgruppirung

zu Grunde liegt, sind nicht bekannt.

[1]) Ber. 19, 3263; 19, 698.

Was die Vierringe anbelangt, so sind bei den Versuchen[1]) zur Bildung von Verbindungen mit der Atomgruppirung



Reactionsprodukte entstanden, in denen man in Folge ihrer Eigenschaften eine geschlossene Atomkette aus 12 Gliedern

$$\begin{array}{l} C.C.C.S.C.C.C \\ \cdot \qquad\qquad\qquad\quad \cdot \\ S.C.C.S.C.C.S \end{array}$$

annimmt.

Das Bestreben in dem Aethylendisulfid

$$\begin{array}{l} CH_2.S \\ \cdot \quad\ \cdot \\ CH_2.S \end{array}$$

einen Körper mit der Gruppirung

$$\begin{array}{l} C.S \\ \cdot \quad \cdot \\ C.S \end{array}$$

zu bilden, führte zu einem Polymeren, dem man die Zusammensetzung

$$\left(\begin{array}{l} CH_2S \\ \cdot \quad \cdot \\ CH_2S \end{array}\right)_2 \text{[2])}$$

zuschreibt und das Structurschema

$$\begin{array}{l} CH_2.S.S-CH_2 \\ \cdot \qquad\qquad\quad \cdot \\ CH_2.S.S-CH_2 \end{array}$$

ertheilt. Der relativ niedrige Schmelzpunkt (150°) berechtigt nur Verdoppelung des Moleküls anzunehmen, Vergleiche des schwer löslichen Produktes mit dem leicht löslichen Trimethylendisulfid vom Schmelzp. 75°

$$\begin{array}{l} CH_2.S \\ \cdot \quad\ | \\ CH_2 \quad | \\ \cdot \quad\ | \\ CH_2.S \end{array}$$

dürften das Vorliegen eines monomolekularen Aethylendisulfids

$$\begin{array}{l} CH_2.S \\ \cdot \quad \cdot \\ CH_2.S \end{array}$$

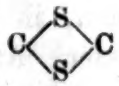
---

[1]) Ber. **19**, 698.

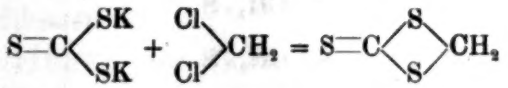
[2]) Das. **20**, 462, 2082; **21**, 1470; **23**, 1084; **25**, 1479.

als ausgeschlossen erscheinen lassen. Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte in Folge der Löslichkeitsverhältnisse zur Entscheidung nicht herangezogen werden.

Versuche Husemann's[1]) zur Darstellung von Körpern, denen die Atomgruppirung

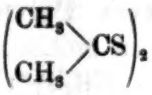


eigen ist, ergaben auch hier die Neigung, an Stelle eines Vierringes eine geschlossene Atomkette aus 8, 12 oder mehr Gliedern zu bilden. Denn es gelang ihm nicht, aus trithiokohlensaurem Kalium und Methylendihalogenid gemäss der Gleichung



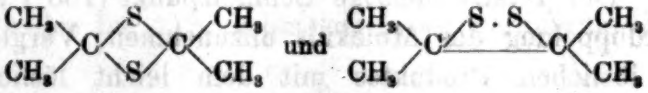
den Methylenester der Trithiokohlensäure, sondern nur eine polymere Modification derselben zu gewinnen.

Im bimolekularen Thioaceton[2]) (Duplothioaceton)



nimmt man die Configuration

an, indem man ihm von den beiden in Betracht kommenden Formeln



aus hier nicht zu erörternden Gründen die erstere zuschreibt.

Die Molekulargrösse ist durch die Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt.

Ueber die Bildung von Fünf- und Sechsringen ist zu bemerken, dass sie im Allgemeinen glatt verläuft und nur selten Polymerisationserscheinungen beobachtet worden sind.

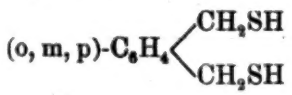
Betreffs unserer Untersuchungen über sieben- und mehr-

---

[1]) Ann. Chem. 126, 292.

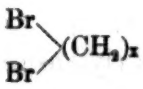
[2]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 324; Ber. 20, 374.

gliedrige Ringe mit Schwefel- und Kohlenstoffgliedern erwähnen wir, dass wir als Ausgangsmaterial die von uns dargestellten Xylylensulfhydrate



(a. a. O.) benutzten.

Die Oxydationsversuche, aus den Sulfhydraten zu Sulfiden zu gelangen und die Reactionen zwischen den Natriumsalzen und den Dibromiden (oder Dichloriden oder Dijodiden) der Formel



liessen sich beim Einhalten besonderer Bedingungen bewerkstelligen; die Reindarstellung der Reactionsprodukte war bisweilen mit Schwierigkeiten verbunden, da öfter amorphe, in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Körper zusammen mit öligen Nebenprodukten auftraten. Die interessante Frage über die Molekulargrösse der erhaltenen Verbindungen konnte nicht endgültig entschieden werden, da sich Dampfdichtebestimmungen nicht ausführen liessen und bei der Methode der Siedepunktserhöhung fast nur Phenol und Nitrobenzol, Körper, die zur Ausführung exacter Bestimmungen nicht immer mit Erfolg zu verwenden sind, als Lösungsmittel in Betracht kommen konnten. Die Messungen ergaben Werthe, die auf eine Verdoppelung und Verdreifachung des Moleküls der nach den Gleichungen zu erwartenden Körper schliessen lassen. Ueber die Molekulargrösse der wenigen in Benzol löslichen Verbindungen ist zur Zeit nichts Bestimmtes zu sagen, da sie bisher in zu exacten Messungen nicht ausreichender Menge vorlagen, doch scheint die krystallinische Structur, der Schmelzpunkt und die Löslichkeit für monomolekulare Verbindungen zu sprechen. Unsere Untersuchung hat bisher jedoch bereits mit Sicherheit erkennen lassen, dass sich die Bildung mehrgliedriger Ringe mit Schwefel- und Kohlenstoffgliedern bewerkstelligen lässt, und Ringe, die bis zu 42 Gliedern zählen, beständig sind. Um weitere Beweise für die Richtigkeit unserer Behauptungen zu bringen, sollen die Sulfide in Sulfone übergeführt werden, deren Löslichkeitsverhältnisse genauere Messungen der Mole-

kulargrösse gestatten dürften. Eine Betrachtung sämmtlicher der bisher zur Bildung von S—C-Ringen unternommenen Versuche an anderer Stelle behält sich der eine von uns vor.

Experimenteller Theil.

Xylylendisulfide,

$$(o,m,p)\text{-}C_6H_4\begin{matrix}CH_2.S\\ \\ CH_2.S\end{matrix}$$

Genauere Angaben über die Gewinnung der von uns[1]) schon kurz beschriebenen Xylylensulfhydrate und deren Eigenschaften sind nicht nöthig, da Autenrieth und Hennings[2]) vor Kurzem darüber ausführlich berichtet haben. Von den drei (o,m,p)-Xylylensulfhydraten gelang es uns bisher nur die m- und p-Verbindung in die Disulfide überzuführen. Versuche, die Disulfide in guter Ausbeute in ammoniakalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu erhalten, gelangen nicht. Ihre Darstellung gelingt am einfachsten, wenn man zu dem Sulfhydrat die berechnete Menge einer ätherischen Bromlösung zutröpfeln lässt.

m-Xylylendisulfid (7-Ring), weisser, amorpher Körper vom Schmelzp. 115°—116°.

	Berechnet für $C_8H_8S_2$:	Gefunden:
S	38,09	37,87 %.

p-Xylylendisulfid (8-Ring) weisser, amorpher Körper vom Schmelzp. 168°—169°.

	Berechnet:	Gefunden:
S	38,09	38,26 %.

Bei dem Versuch zur Bildung von o-Xylylendisulfid entstand ein zäher Körper, der sich auf keine Weise analysenrein erhalten liess.

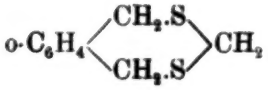
Condensation von o-Xylylensulfhydrat mit Methylenjodid.

1,5 Grm. Natrium werden in 20 Ccm. absoluten Alkohols gelöst und 5 Grm. o-Xylylensulfhydrat hinzugefügt. Diese

---

[1]) Ber. 33, 729. [2]) Das. 34, 1773.

Lösung wird mit ca. 10 Grm. Methylenjodid versetzt. Da Erwärmung eintritt, wird zur Vermeidung schmieriger Produkte gekühlt. Am Boden des Gefässes setzte sich bald eine dicke, gelblich-weisse Substanz ab. Die alkoholische Lösung des gebildeten Jodnatriums wird abgegossen. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst, filtrirt und sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden schieden sich dicke, durchsichtige, geruchlose Krystalle vom Schmelzp. 152°—153° ab. Analyse, Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und eine Molekulargewichtsbestimmung lassen auf ein Mercaptal der Zusammensetzung



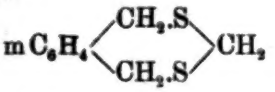
schliessen. (7-Ring).

	Berechnet für $C_9H_{10}S_2$:	Gefunden:
S	35,16	35,36 %.

Condensation von m-Xylylensulfhydrat mit Methylenjodid.

Der Versuch wird wie der oben angeführte ausgeführt. Aus der Chloroformlösung können jedoch keine Krystalle abgeschieden werden, sondern nur schmierige Produkte. Zur Reinigung werden dieselben 4—5 mal mit Alkohol auf 50° erwärmt und dann mehrere Stunden lang unter trocknem Aether stehen gelassen. Hierauf zieht man sie mit Benzol aus und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether. Das erhaltene weisse, amorphe und geruchlose Pulver schmilzt bei 73° und ist in Chloroform löslich. Krystallinisch konnte er nicht erhalten werden.

Es wird als Mercaptal der Zusammensetzung

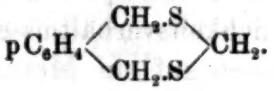


angesprochen. (8-Ring).

	Berechnet für $C_9H_{10}S_2$:	Gefunden:
C	59,35	59,35 %
H	5,40	5,52 „
S	35,16	35,34 „.

Condensation von p-Xylylensulfhydrat mit Methylenjodid.

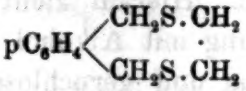
Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie bei der o- und m-Verbindung und die Reinigung des Reactionsproduktes ist ähnlich der Gewinnung der beschriebenen Mercaptale. Es resultirt ein weisses, amorphes geruchloses Pulver vom Schmelzpunkt 149°—150° und der Zusammensetzung:



	Berechnet für $C_9H_{10}S_2$:	Gefunden:
C	59,35	59,00 %
H	5,49	5,63 „
S	35,16	35,40 „.

Condensation von p-Xylylensulfhydrat mit Aethylenbromid.

3 Grm. Paraxylylensulfhydrat werden durch Natriumäthylatlösung in das Natriumsalz verwandelt und unter Kühlung mit 3,3 Grm. Aethylenbromid versetzt. Es scheidet sich ein weisser, amorpher Körper ab, der nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 113°—114° schmilzt. Er ist in Chloroform leicht löslich, in Aether schwer löslich, in Petroläther, Benzol, Eisessig und Alkohol fast unlöslich. Krystallinisch konnte er nicht erhalten werden. Er wurde von uns als ein Mercaptal der Zusammensetzung



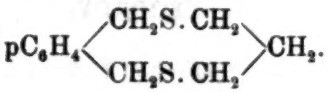
angesprochen. (10-Ring). Eine Molekularbestimmung konnte bisher noch nicht ausgeführt werden.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}S_2$:	Gefunden:
C	61,23	60,85 %
H	6,12	6,11 „
S	32,65	32,43 „.

Condensation von p-Xylylensulfhydrat mit Trimethylenbromid.

3 Grm. Xylylensulfhydrat werden in das Natriumsalz verwandelt und unter Kühlung mit 3,56 Grm. Trimethylenbromid

versetzt. Es scheidet sich ein dickflüssiger Körper ab, der in Chloroform gelöst und mit Petroläther versetzt wird. Dabei fällt ein weisses, amorphes, geruchloses Mercaptal vom Schmelzpunkt 55°—56° ab, das sich nur in Chloroform löst. Die Analyse stimmt auf einen Körper der Zusammensetzung:



(11-Ring).

	Berechnet für $C_{11}H_{14}S_2$:	Gefunden:
C	62,85	62,58 %
H	6,67	6,42 „
S	30,48	29,65 „.

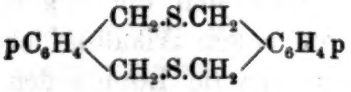
Condensation von p-Xylylensulfhydrat mit p-Xylylenbromid.

3 Grm. p-Xylylensulfhydrat werden in das Natriumsalz übergeführt und mit 4,66 Grm. p-Xylylenbromid versetzt. Der ausgeschiedene gelbe, amorphe Körper wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Er zeigt den Schmelzp. 192°—193°; in Chloroform ist er fast unlöslich, in Wasser, Alkohol, Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig unlöslich.

Die Analyse stimmt auf einen Körper der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}S_2$.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2$:	Gefunden:
C	70,58	69,86 %
H	5,89	5,86 „
S	23,53	23,05 „.

Als einfachste Formel käme die Formel



in Betracht, doch lassen Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol- und Phenollösung auf einen Körper der Zusammensetzung $(C_{16}H_{14}S_2)_3$ schliessen. (42-Ring).

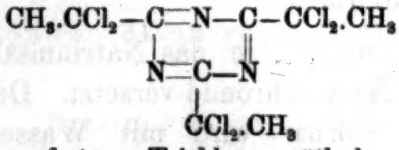
Ueber Amidolophine;

von

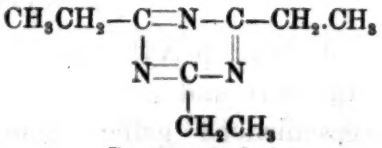
J. Troeger.

(Aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

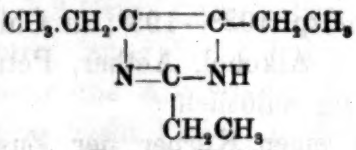
In einer früheren Abhandlung[1]) über die Reductionsprodukte des starren α-Dichlorcyanäthyls habe ich gezeigt, dass letzteres bei der Reduction in Cyanurtriäthyl und schliesslich in eine Base von alkaloïdartigem Charakter verwandelt wird.



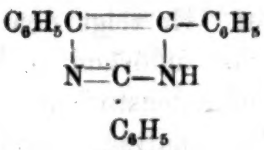
festes α-Trichlorcyanäthyl



Cyanurtriäthyl



Base ($C_9H_{16}N_2$)

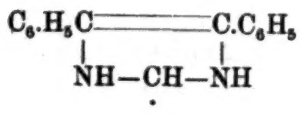


Lophin.

Diese Base, $C_9H_{16}N_2$, welche durch Ammoniakabspaltung bei der Reduction des Cyanurtriäthyls entsteht, ist, wie in der oben citirten Mittheilung schon hervorgehoben worden ist, sowohl in ihrer Bildungsweise als auch in ihren Eigenschaften als Analogon des Lophins anzusehen. Da in der Base, $C_9H_{16}N_2$, schon deutlich sich die Eigenschaften bemerkbar machen, die man von einem Alkaloïd fordert, so war anzunehmen, dass, wenn man im Lophin den schwach basischen Charakter durch Einführung einer (NH_2)-Gruppe erhöht, vielleicht auch die toxischen Eigenschaften hierdurch eine Steigerung erfahren könnten. Ist doch das Amarin, welches um 2 H-Atome reicher ist, als das Lophin, eine stark giftige Base, deren stark ausgeprägter basischer Charakter wohl auf die beiden Imidogruppen zurückzuführen sein durfte.

---

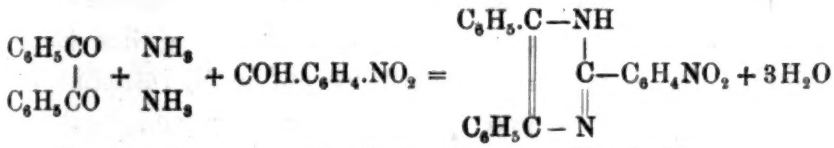
[1]) J. Troeger, dies. Journ. [2] **50**, 446—459.



Amarin.

Es wurde deshalb der Versuch gemacht, ob sich nicht durch Einführung einer Amidogruppe in das Lophin der basische Charakter erhöhen liesse. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Verfahren von Japp der Weg der Synthese eingeschlagen, und wurde zunächst aus den drei Nitrobenzaldehyden, Ammoniak und Benzil die Darstellung der drei Nitrolophine versucht, um dann von diesen durch Reduction zu den entsprechenden Amidolophinen zu gelangen. Die im Nachstehenden verzeichneten Versuchsergebnisse lehren, dass schon die Darstellung der drei Nitrolophine, wenigstens in der p- und o-Reihe, Schwierigkeiten bereitet, da neben diesen Nitrolophinen Nebenprodukte oder unveränderte Ausgangsmaterialien auftreten, von denen sich die Nitrokörper nur in der m-Reihe leicht trennen liessen.

Die Umsetzung zwischen Nitrobenzaldehyd, Ammoniak und Benzil verläuft, abgesehen von den Nebenreactionen, im Sinne der nachstehenden Gleichung und liefert Nitrolophin, das dann durch Reduction in Amidolophin verwandelt wird.



Benzil — Ammoniak — Nitrobenzaldehyd — Nitrolophin.

In allen drei Fällen gelang die Isolirung der Amidolophine, die einen ausgesprochenen Alkaloïdcharakter besitzen. Dies äussert sich in ihrem Verhalten gegenüber den üblichen Alkaloïdreagentien und in der leichten Bildung der sauren Chlorhydrate. Die Basen zeigen grosse Neigung, sich zu oxydiren, weshalb man sie nie aus ihren wässrigen Lösungen durch Ammoniak ausfällen kann, ohne dass eine partielle Oxydation der Base unter Dunkelfärbung auftritt.

Einwirkung von m-Nitrobenzaldehyd auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak.

Eine grosse Anzahl von Versuchen, bei denen Benzil und m-Nitrobenzaldehyd in äquivalenten Mengen mit wechselnden Mengen von Ammoniak verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen im geschlossenen Rohre erhitzt wurden, ergab, dass sich Nebenprodukte nicht vermeiden lassen, dass man aber die relativ günstigsten Ausbeuten an m-Nitrolophin erhält, wenn man 3,4 Grm. m-Nitrobenzaldehyd und 5,2 Grm. Benzil mit einer beliebigen Menge überschüssigen Ammoniaks (10 proc.) im geschlossenen Rohre einen ganzen Tag lang auf 180° erhitzt. Als 6—8 proc. wässriges Ammoniak bei den Versuchen verwendet wurde, war fast gar keine Umsetzung erfolgt und wurde neben wenig Reactionsprodukt viel unverändertes Benzil zurückerhalten. Es ist auch nicht zu empfehlen, kürzere Zeit oder bei niederer Temperatur zu erhitzen, da auch hierdurch die Ausbeuten wesentlich verschlechtert werden. Ist die Umsetzung in günstiger Weise erfolgt, so besteht der Rohrinhalt aus einer festen gelben Masse, während bei ungenügender Umsetzung die Masse mehr oder weniger klebrig erscheint. Der ammoniakalische wässrige Rohrinhalt enthält eine geringe Menge Benzoësäure, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure sich abscheidet und wahrscheinlich von einer Spaltung des Benzils herrührt. Zur weiteren Verarbeitung auf m-Nitrolophin wird der feste gelbe Rohrinhalt mit Wasser zerrieben, gut ausgewaschen und nach dem Trocknen so lange mit Aether in der Wärme ausgezogen, bis der Aether nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Es hinterbleibt dann das m-Nitrolophin als gelbes Pulver, das unter dem Mikroskope als aus kleinen Nädelchen bestehend erscheint. Neben diesem Nitrolophin konnte bei allen Versuchen noch ein zweites Reactionsprodukt beobachtet werden, das beim Ausziehen des Rohproduktes mit Aether in letzteren eingeht und nach dem Abdunsten desselben in mehr oder weniger reiner Form zurückbleibt. Sehr häufig ist der Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges eine schmierige oder harzige, meist etwas braun gefärbte Masse, die allmählich oder beim Verreiben mit Salzsäure er-

härtet und sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von kleinen glänzenden, gelblichweissen Nadeln gewinnen lässt. Bei den verschiedensten Versuchen schwankte der Schmelzpunkt zwischen 113° und 115°. Der Schmelzp. (113°), sowie der Umstand, dass dieses Nebenprodukt sowohl bei den diesbezüglichen Versuchen in der o-, m-, als auch p-Reihe auftrat, zeigte, dass an der Bildung dieses Produktes sich die Nitrobenzaldehyde nicht betheiligen konnten, da sonst bei den Versuchen mit den drei isomeren Aldehyden Körper mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften allem Erwarten nach hätten entstehen müssen. In allen drei Fällen wurde aber immer dasselbe Produkt gewonnen, so dass dieses nur durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Benzil entstanden sein kann. Benzil und Ammoniak können nun, wie aus der Litteratur zu ersehen ist, drei verschiedene Reactionsprodukte liefern, das Imabenzil vom Schmelzp. 194°, das Benzilimid (Schmelzpunkt 137°) oder das Benzilam, dessen Schmelzpunkt zu 113°, nach Japp[1]) aber zu 115° angegeben wird. Dass in dem erhaltenen Nebenprodukte thatsächlich das Benzilam,

$$C_{21}H_{15}NO = \begin{matrix} C_6H_5\,C{-}O \\ \| \quad\quad \diagdown \\ C_6H_5.C{-}N \end{matrix} \diagup C.C_6H_5,$$

vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2713 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit CuO 11,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 752 Mm. Druck, entsprechend 0,013128 Grm. N = 4,83 % N.

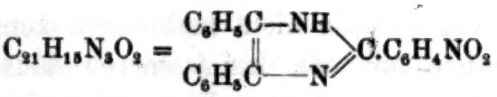
II. 0,1208 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3784 Grm. CO_2 = 0,10274 Grm. C, entsprechend 85,04 % C und 0,0486 Grm. H_2O = 0,00540 Grm. H = 4,47 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{15}NO$:			Gefunden: I.	II.
C_{21}	= 252	= 84,85	—	85,04 %
H_{15}	= 15	= 5,05	—	4,47 „
N	= 14	= 4,71	4,83	—
O	= 16	= 5,39	—	—
	297	100,00		

Der also im Aether lösliche Antheil des Reactionsproduktes besteht somit aus Benzilam, während der von kaltem

[1]) Ber. 16, 2638.

Aether nicht gelöst werdende Rückstand aus dem gewünschten m-Nitrolophin besteht. Dasselbe bildet ein eigelbes, mikrokrystallinisches Pulver, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln sich so gut wie unlöslich erweist und selbst beim Erhitzen auf 295° noch nicht schmilzt. Dass in dem erwähnten Produkte thatsächlich m-Nitrolophin von der Formel



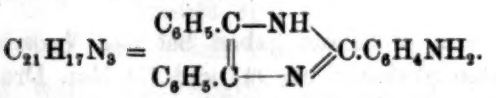
vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2282 Grm. Substanz gaben 0,6193 Grm. CO_2, entsprechend 0,1689 Grm. C = 74,01 % C und 0,0982 Grm. H_2O, entspr. 0,01091 Grm. H = 4,78 % H.

II. 0,2541 Grm. Substanz gaben 28,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 742 Mm. Druck = 12,77 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{15}N_3O_2$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{21} = 252	=	73,90	74,01	—
H_{15} = 15	=	4,39	4,78	—
N_3 = 42	=	12,32	—	12,77 %
O_2 = 32	=	9,38	—	—
341		99,99		

m-Amidolophin,



Diese Verbindung wurde aus dem eben erwähnten m-Nitrolophin durch Reduction gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde das Nitrolophin in Eisessig unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure bei Wasserbadwärme gelöst und die Lösung nach Zugabe von geraspeltem Zinn so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr giebt. Man giesst vom ungelösten Zinn dann ab, verdünnt stark mit Wasser und fällt mittelst Schwefelwasserstoff das Zinn als Schwefelzinn aus. Das Filtrat von letzterem wird dann eingeengt und die Essigsäure durch wiederholtes Verdünnen mit Wasser sowie Zusatz von Salzsäure während des Einengens vertrieben. Die auf diese Weise concentrirte Lösung des salzsauren Salzes wird

schliesslich mit Ammoniak gefällt, die Base gesammelt und nach dem Lösen in Alkohol durch Wasserzusatz krystallinisch ausgefällt. Das so erhaltene m-Amidolophin bildet eine weisse, weiche filzige Krystallmasse, die bei ca. 280° sich bräunt und dann unter Schwärzung bei 290° schmilzt. In Alkohol, Essigäther und Eisessig ist das m-Amidolophin leicht löslich, schwer löslich ist es in kaltem Aether, unlöslich in Wasser.

Dass in dem beschriebenen Reductionsprodukte das erwartete m-Amidolophin vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,1707 Grm. Substanz gaben 0,5077 Grm. CO_2, entsprechend 0,1384 Grm. C = 81,09 % C und 0,0882 Grm. H_2O, entspr. 0,0098 Grm H. = 5,74 % H.

II. 0,1572 Grm. Substanz gaben 18,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 742 Mm. Druck, entsprechend 0,02095 Grm. N = 13,32 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{17}N_3$:		Gefunden: I.	II.
C_{21}	= 252 = 81,03	81,09	—
H_{17}	= 17 = 5,47	5,74	—
N_3	= 42 = 13,50	—	13,32 %.
	311 100,00		

Wie schon oben angedeutet, kommt dem m-Amidolophin ein ausgesprochener Alkaloïdcharakter zu. Mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien gab das mit Wasser und wenig Säure gelöste m-Amidolophin nachfolgende Fällungen:

Phosphorwolframsäure	schmutzig weisse amorphe Fällung
Kaliumwismuthjodid	rothbraune Fällung
Kaliumquecksilberjodid	weisse Fällung
Kaliumzinkjodid	dunkelgelbe Fällung
Bleiessig	weisse Fällung
Jodjodkalium	dunkelbraune krystallinische Fällung

Salze des m-Amidolophins.

Das m-Amidolophin bildet schwer lösliche, doch gut krystallisirende Salze. Das salzsaure Salz scheint als sehr leicht lösliches neutrales und als schwer lösliches saures Salz zu existiren, doch konnte letzteres nur isolirt werden. Die wässrige salzsaure Lösung der Base besitzt im durchfallenden Lichte eine schwach gelbliche, im auffallenden Lichte eine schwach violette Färbung.

Saures Chlorhydrat, $C_{21}H_{17}N_3.2HCl$.

Versetzt man eine Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine Trübung und beim Steben scheidet sich das saure Salz in schönen Krystallnadeln ab, die beim Waschen mit Wasser sich theilweise verändern. Ein solches in büschelförmigen Nadeln gewonnenes saures Salz war beim Waschen unscheinbar geworden, es machte den Eindruck, als sei es partiell verwittert. Das Mittel zweier Analysen gab nur 16,3 % Cl, während ein saures Salz von obiger Zusammensetzung 18,49 % Cl verlangt. Dass man, wenn das Nachwaschen mit Wasser unterlassen wird und das Salz einfach auf einer Thonplatte bis zur völligen Trockenheit belassen wird, ein saures Salz von der richtigen Zusammensetzung erhält, bestätigt nachstehende Analyse.

0,1653 Grm. Substanz gaben 0,1231 Grm. AgCl, entsprechend 0,03056 Grm. Cl = 18,48 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_3.Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 18,49	18,48 %.

Auch wenn man die Lösung der Base in sehr verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade einengt, scheiden sich beim Erkalten der eingeengten Lösung lange, meist stern- oder büschelförmig angeordnete Nadeln des sauren Chlorhydrats ab. Ganz eigenthümlich ist das Verhalten der Base gegen kalte verdünnte Salzsäure. Uebergiesst man die Base mit wenig der letzteren, so tritt an Stelle der weissen Base eine braune schleimige Masse, die, wenn man sofort warmes Wasser zugiebt, sich in diesem mit gelbbrauner Färbung löst. Diese schleimige Masse scheint ganz entschieden das neutrale salzsaure Salz zu sein, denn sie löst sich kurz nach ihrer Bildung leicht in Wasser und liefert mit Platinchlorid das Platinsalz vom neutralen Chlorhydrat. Lässt man jedoch die Base längere Zeit mit verdünnter Säure in Berührung, so erhärtet allmählich die anfangs schleimige Masse, es scheint dann, da das jetzige Produkt in Wasser schwer löslich ist, das saure Chlorhydrat gebildet zu sein.

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$.

Wie schon bemerkt, erhält man das Platinsalz, wenn man zu der in salzsäurehaltigem Wasser gelösten Base Platinchlorid zugiebt. Das Platinsalz bildet einen schwach fleischfarben gefärbten Niederschlag von amorpher Beschaffenheit.

0,0815 Grm. Substanz gaben 0,0157 Grm. Platin, entsprechend 19,26 % Pt.

	Berechnet auf die Formel $(C_{21}H_{17}N_3)_2 2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	18,89	19,26 %.

Salpetersaures Salz, $C_{21}H_{17}N_3.HNO_3$.

Giebt man zur Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser concentrirte Salpetersäure, so fällt das salpetersaure Salz sofort in schönen glänzenden Krystallnadeln aus. Da das so bereitete Salz sich nicht besonders gut an der Luft hielt, so wurde zur Darstellung des Salzes die Base einfach in verdünnter Salpetersäure gelöst und wurden die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Krystalle, ohne sie zu waschen, auf einer Thonplatte getrocknet. Das salpetersaure Salz krystallisirt ausgezeichnet, wird jedoch beim Waschen mit Wasser unscheinbar. Dass in dem so bereiteten Salze das neutrale salpetersaure Salz vorliegt, bestätigen nachstehende Analysen, die mit Produkten verschiedener Herkunft ausgeführt sind.

I. 0,1640 Grm. Substanz gaben 21,3 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 755 Mm. Druck, entsprechend 14,7 % N.

II. 0,2370 Grm. Substanz gaben 31,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 25° und 753 Mm. Druck, entsprechend 14,73 % N.

	Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{17}N_3.HNO_3$:	Gefunden: I.	II.
N	14,9	14,7	14,73 %.

Schwefelsaures Salz.

Dasselbe ist sehr schwer löslich in Wasser. Fügt man verdünnte Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser, so tritt sofort Abscheidung von sternförmig gruppirten Krystallen ein. Beim Liegen des feuchten Salzes auf der Thonplatte behufs Trocknens scheint es sich zu verändern.

Pikrinsaures Salz, $C_{21}H_{17}.N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Giebt man zur alkoholischen Lösung der Base eine alkoholische Pikrinsäurelösung, so scheiden sich nach einigem Stehen braungelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln des Pikrates ab, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

0,2790 Grm. Substanz gaben 39 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 750 Mm., entsprechend 15,62 % N.

	Berechnet auf die Formel	Gefunden:
N	$C_{27}H_{20}N_6O_7$:	
	15,55	15,62 %.

Golddoppelsalz.

Fügt man Goldchlorid zur Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man das Golddoppelsalz als schmutzig braune Fällung, die beim Erwärmen unter Abscheidung eines schwarzen harzigen Bestandtheiles sich zersetzt.

m-Amidolophintetrajodid, $C_{21}H_{17}N_3HJ_4$.

Wird eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes der Base mit einer Lösung von Jodjodkalium versetzt, so entsteht sofort eine Fällung von braunen, sternförmig gruppirten Krystallnadeln, die ein Trijodadditionsprodukt an das jodwasserstoffsaure Salz der Base, gemäss der Formel $C_{21}H_{17}N_3.HJ.J_3$, darstellen. Diese so gewonnenen Krystalle besitzen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich beim Erhitzen oberhalb 200°.

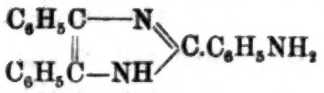
0,2744 Grm. Substanz gaben 0,3166 Grm. AgJ, entspr. 0,17077 Grm. J = 62,27 % Jod.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{18}N_3J_4$:	
J = 61,95	62,27 %.

Einwirkung von Jodmethyl auf m-Amidolophin.

Als Amidolophin mit einem beliebigen Ueberschuss von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur ca. 4 Stunden lang erhitzt wurde, war eine dunkelbraune Lösung entstanden, die beim allmählichen Verdunsten schöne rothbraune, glänzende Kry-

stallblätter ausschied. Diese Krystallblätter behielten auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die charakteristische rothbraune Farbe bei. Diese wiederholt dargestellte Verbindung zeigte bei der Analyse einen relativ hohen Jodgehalt, der nicht etwa von beigemengtem freien Jod, sondern von einem jodhaltigen Derivat herrühren musste. Nach der Darstellungsweise war wohl zu erwarten, dass im m-Amidolophin



die beiden Wasserstoffatome der (NH_2)-Gruppe durch (CH_3)-Gruppen ersetzt wurden und dass ein weiteres Molekül CH_3J sich anlagern würde, so dass also eine quaternäre Verbindung sich bildet. Hiermit stimmen aber die Analysen nicht überein, denn der Jodgehalt wurde viel höher gefunden als der Formel $C_{21}H_{15}N_3(CH_3)_3J$ entsprechend.

I. 0,1325 Grm. Substanz gaben 0,0996 Grm. AgJ, entsprechend 0,05382 Grm. J = 40,62 % J.

II. 0,2000 Grm. Substanz gaben 0,1500 Grm. AgJ, entsprechend 0,08119 Grm. J = 40,59 %.

Diese Zahlen stimmen aber auf eine Formel

$$C_{21}H_{15}N_3(CH_3)_3HJ_2 + H_2O,$$

welche 40,51 % Jod verlangt. Als die Substanz bei 105° getrocknet wurde, um den fraglichen Wassergehalt zu bestimmen, trat Zersetzung ein und nach dem Erhitzen bis zum constanten Gewichte betrug der Gewichtsverlust 23,1 %, während eine gleichzeitige Abspaltung von $H_2O + HJ$ nach der Theorie 23,1 % verlangen würde. Vorläufig lässt sich ein sicherer Schluss über die Constitution dieser Verbindung noch nicht ziehen; doch ist vor der Hand mein Ausgangsmaterial nicht mehr ausreichend, um dieser Frage näher treten zu können.

Ein gleiches gilt auch von dem Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf m-Amidolophin. Meine Absicht war es, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das m-Amidolophin zum m-Oxylophin zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des m-Amidolophins in salzsäurehaltigem Wasser mit einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von Kaliumnitrit unter gelindem Erwärmen versetzt. In der Wärme scheidet sich ein krystallinisches, hellbräunliches Pro-

dukt ab, das beim Erwärmen mit Natronlauge gelöst und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Als dieser Versuch wiederholt ausgeführt wurde, entstanden leider immer etwas mehr oder weniger harzige Produkte, die nicht genügend gereinigt werden konnten. Auch das beim ersten Versuche gewonnene Produkt zeigte, obwohl es krystallinisch war, fremde Beimengungen, die scheinbar die bräunliche Farbe bedingen. Da durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure ein wenig erfreuliches amorphes Produkt erhalten wurde, ein Umkrystallisiren aber in Folge zu grosser Löslichkeit erschwert war, so wurde das direct erhaltene krystallinische Produkt einer vorläufigen Analyse unterworfen.

0,1170 Grm. Substanz gaben 8,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 760 Mm. Druck, entsprechend 8,42 % N.

Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, dass in dem mittelst salpetriger Säure gewonnenen Produkte ein Oxylophin vorliegt, denn ein solches verlangt 8,9 % N, womit denn auch die Alkalilöslichkeit übereinstimmen würde. Es könnte hiernach ein m-Oxylophin $C_{21}H_{16}N_2O$ entstanden sein, doch mag vorläufig, solange eine vollständige Analyse eines gereinigten Produktes nicht möglich war, diese obige Analyse sowie die Alkalilöslichkeit nicht für maassgebend angesehen werden.

Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak.

Lässt man äquivalente Mengen von Benzil und p-Nitrobenzaldehyd mit überschüssigem wässrigem Ammoniak (10 proc.) im Rohr reagiren, so besitzt das in dem wässrigen Ammoniak nach dem Erhitzen abgeschiedene Reactionsprodukt eine tief blutrothe Farbe. Zuweilen zeigt es auch wohl etwas klebrige Eigenschaften, verliert diese jedoch, wenn man es mit Wasser zerreibt. Die Temperatur, welche beim Erhitzen eingehalten wurde, schwankte bei einer grossen Reihe von Versuchen zwischen Wasserbadtemperatur und 180°, die Erhitzungsdauer zwischen einigen Stunden und einem Tage. Trotz alledem gelang es nicht eine Methode ausfindig zu machen, die eine relativ günstige Ausbeute an p-Nitrolophin ergeben hätte. Am

zweckmässigsten scheint es nach den bisherigen Versuchen, die Temperatur 1 Tag lang auf mindestens 180° zu erhalten. Es zeigt dann das Reactionsprodukt selten klebrige Eigenschaften und bildet nach dem Zerreiben ein blutrothes Pulver, das nach dem Auswaschen und Trocknen sich nicht als einheitlicher Körper erweist. Nach dem analogen Versuche mit m-Nitrobenzaldehyd war auch hier die Bildung des stickstoffarmen Benzilams zu erwarten. Dies bestätigte denn auch die Analyse des Rohproduktes, die darauf hinwies, dass dem p-Nitrolophin ein stickstoffärmerer oder auch stickstofffreier Körper in grosser Menge beigemengt sein müsse. Leider wird hier eine analoge Trennung des Nitrolophins von etwa beigemengtem Benzilam bezw. unverändertem Benzil in Folge der grossen Löslichkeit des Nitrokörpers so gut wie unmöglich gemacht. Es wurde zwar wiederholt versucht, eine solche Trennung zu ermöglichen, doch sind die diesbezüglichen Versuchsresultate wenig günstig verlaufen. Allerdings gelingt es ja, durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Aether einen rothen Rückstand zu erhalten, der, wie die nachstehende Analyse zeigt, die Zusammensetzung eines Nitrolophins besitzt, doch ist der Materialverlust hierbei so gross, dass man diesen Weg nicht als eine Trennungsmethode ansehen kann.

Analyse des vom Aether ungelöst gebliebenen Rückstandes.

0,2906 Grm. Substanz gaben 32 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 760 Mm. Druck, entsprechend 12,19 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
N = 12,32	12,19 %.

Bei einer Reihe von Versuchen, die eine Isolirung des Nitrolophins unter Zuhülfenahme verschiedenartiger Lösungsmittel bezweckten, wurden bei der Analyse des isolirten Produktes zuweilen auch Werthe erhalten, die unter 12,3 % blieben oder den Werth 12,32 sogar überschritten, ein Zeichen, dass es wohl einem Zufall zuzuschreiben sein dürfte, wenn in dem obigen ätherunlöslichen Produkte nahezu reines Nitrolophin vorliegt. Ausser dem Nitrolophin enthält nun das rohe Reactionsprodukt noch Benzilam, zuweilen auch noch unverändertes Benzil, welch' letzteres aus dem eingedunsteten ätherischen Auszuge des Rohproduktes durch wiederholtes Um-

krystallisiren aus Alkohol sich isoliren liess. Das Benzil scheint dann hauptsächlich aufzutreten, wenn die Temperatur beim Erhitzen der Agentien im Rohr nicht hoch genug war. Da es zu schwierig war, einen Weg zu finden, um mit Sicherheit absolut reines Nitrolophin zu erhalten, so wurde hierauf verzichtet und durch Reduction des Rohproduktes das in diesem enthaltene Nitrolophin in Amidolophin übergeführt, wobei es gleichzeitig möglich ist, die Nebenprodukte zu fassen. Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt mit Eisessig unter Zusatz etwas rauchender Salzsäure gelöst und nach Zugabe von geraspeltem Zinn längere Zeit behufs Reduction auf dem Wasserbade erwärmt. Verdünnt man nach vollendeter Reduction mit Wasser, so tritt Trübung ein, die beim Schütteln mit Aether verschwindet. Die von der ätherischen Lösung getrennte saure Flüssigkeit enthält nun das Zinndoppelsalz des p-Amidolophins. Man beseitigt aus dieser Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn, engt das Filtrat vom Schwefelzinn unter wiederholter Zugabe von Wasser und Salzsäure bis zur Krystallisation des salzsauren Salzes ein, das in Folge seiner Schwerlöslichkeit beim Einengen zum allergrössten Theile abgeschieden wird. Durch Lösen in alkoholischem Ammoniak und Zusatz von Wasser erhält man aus dem erwähnten salzsauren Salze das freie p-Amidolophin in Form von kleinen weissen Kryställchen, die allmählich beim Liegen eine röthliche, bezw. violette Färbung annehmen. Die von der obigen sauren Flüssigkeit getrennte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Einengen der ätherischen Flüssigkeit einen krystallinischen Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 114°—115° zeigt und dessen Analyse bestätigte, dass auch hier Benzilam vorliegt.

Aus der Lösung des salzsauren Amidolophins die freie Base durch Ammoniak oder kohlensaures Natrium u. s. w. zu fällen, gelingt nicht, da in diesem Falle die Base als weisser schleimiger Niederschlag ausfällt, der sich an der Luft rasch grau färbt, wahrscheinlich in Folge partieller Oxydation. Diese Missfärbung bezw. Oxydation wird vermieden, wenn man die Base direct krystallinisch ausfällt, und zu diesem Zwecke eignet sich am besten die oben erwähnte Umsetzung des Chlorhydrates. Das in obiger Weise bereitete p-Amidolophin

bildet feine Krystallnadeln, die in kaltem Alkohol leicht, in Aether schwerlöslich und in Wasser unlöslich sind. Sie zersetzen sich allmählich oberhalb 180° unter Bräunung. Dass in dem beschriebenen Körper thatsächlich ein Amidolophin vorliegt, wird durch nachstehende Stickstoffbestimmung bestätigt.

0,2025 Grm. Substanz gaben 24,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 759 Mm. Druck, entsprechend 0,027802 Grm. N = 13,73 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{17}N_3$:	
N = 13,50	13,73 %.

Das oben erwähnte schwer lösliche Chlorhydrat, mit dessen Hülfe sich die Base leicht in krystallinischer Form erhalten lässt, ist ein saures Salz. Es bildet compacte kleine, zuweilen etwas gefärbte Krystalle. Dass ein saures chlorwasserstoffsaures Salz von der Formel $C_{21}H_{17}N_3.2HCl$ vorliegt, zeigt nachstehende Chlorbestimmung.

0,1042 Grm. Substanz gaben 0,0790 Grm. AgCl, entspr. 0,019544 Grm. Cl = 18,75 % Cl.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{21}H_{17}N_3.2HCl$:	
Cl = 18,49	18,75 %.

Das freie p-Amidolophin zeigt der verdünnten Salzsäure gegenüber ein ähnliches Verhalten wie die m-Verbindung. Reibt man nämlich die Base mit wenig verdünnter Salzsäure an, so bildet sich eine braune ölige Substanz, die sehr bald erhärtet. Verdünnt man diese braune ölige Substanz möglichst rasch, bevor sie fest wird, mit Wasser, so erhält man eine wässrige Lösung des neutralen Chlorhydrates, während die erhärtete Substanz das schwer lösliche saure Chlorhydrat darstellt. Der Salzsäure ähnlich verhalten sich auch andere Säuren gegenüber dem p-Amidolophin. Sie bilden mit der Base erst eine ölige braune Masse, die aber sehr bald fest wird. Vermeidet man das Festwerden, indem man rechtzeitig mit Wasser verdünnt, so liefert schliesslich die eingeengte wässrige Lösung die entsprechenden krystallisirten Salze. Das schwefelsaure Salz wurde auf diese Weise in asbestähnlichen, feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln, das

salpetersaure Salz in Form von weissen Krystallnadeln erhalten. Das Platinsalz bildet eine schmutzig braungelbe Fällung, das Golddoppelsalz einen dunkelbraunen Niederschlag.

Versetzt man die Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser mit einer Jodjodkaliumlösung, so entsteht eine stark rothbraun gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen schöne dunkelbraune Krystalle eines Jodadditionsproduktes abscheiden.

Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak.

Lässt man äquivalente Mengen von Benzil und o-Nitrobenzaldehyd mit überschüssigem wässrigen Ammoniak (10 procent.) im Rohr unter Druck auf einander einwirken, so erhält man ein braungelbes Reactionsprodukt. Die Umsetzung erfolgt auch hier nicht besonders günstig, indem Benzilam als Nebenprodukt auftritt. Am besten scheint es auch hier, das Rohr möglichst lange, d. h. einen Tag lang auf ca. 180° zu erhitzen. Eine Isolirung des o-Nitrolophins ist hier, soweit meine Versuche sich erstreckt haben, nicht zu bewerkstelligen gewesen. Es wurde deshalb das ganze Reactionsprodukt in Eisessig unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure gelöst, die Lösung mit geraspeltem Zinn längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, nach vollendeter Reduction die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt und dann ausgeäthert. Der ätherische Auszug lieferte nach dem Abdunsten des Aethers einen Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol sowohl durch seinen Schmelzpunkt (114°), als auch durch die Analyse als Benzilam erkannt wurde.

0,3070 Grm. Substanz gaben 12 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 732 Mm. Druck, entsprechend 4,34 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{15}NO$	Gefunden:
N = 4,71	4,34 %.

Wird die ausgeätherte saure Reductionsflüssigkeit nunmehr vom Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff befreit

und das Filtrat vom Schwefelzinn nach wiederholtem Zusatz von Wasser und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingeengt, so scheidet sich schliesslich das saure chlorwasserstoffsaure o-Amidolophin ab. Durch Lösen des getrockneten Salzes in alkoholischem Ammoniak und Zusatz von Wasser zur Lösung gewinnt man schliesslich das freie o-Amidolophin als weissen krystallinischen Körper, während ein Ausfällen der Base aus Salzlösung durch Alkali oder Ammoniak einen schleimigen, leicht oxydirbaren Niederschlag giebt.

Dass in dem so gewonnenen Körper das Amidolophin vorliegt, bestätigt die nachstehende Stickstoffbestimmung.

0,1888 Grm. Substanz gaben 23,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 755 Mm. Druck, entsprechend 13,76 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N = 13,50	13,76 %.

Saures Chlorhydrat, $C_{21}H_{17}N_3.2HCl$.

Das beim Eindampfen der mit Salzsäure versetzten, von Zinn befreiten Reductionsflüssigkeit sich abscheidende saure Chlorhydrat bildet feine weisse Krystallnadeln, die zuweilen einen Stich ins Bläuliche zeigen.

0,1615 Grm. Substanz gaben 0,1205 Grm. AgCl, entsprechend 0,029809 Grm. Cl = 18,52 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{17}N_3.2HCl$:	Gefunden:
Cl = 18,49	18,52 %.

Aus dem hier Mitgetheilten ergiebt sich, dass allein, soweit meine diesbezüglichen Versuche wenigstens ein Urtheil zulassen, das m-Amidolophin in einigermaassen günstiger Ausbeute gewonnen werden kann, während die Ausbeuten an p- und o-Amidolophin relativ mässig sind. Eine Trennung der Nitrolophine vom nebenbei entstehenden Benzilam gelingt nur in der m-Reihe, p- und o-Nitrolophin zeigen zu grosse Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln, so dass das Benzilam ihnen nicht entzogen werden kann, ohne auch die Nitrokörper selbst zu lösen.

Charakteristisch für die drei Amidolophine ist die Bildung der sauren Chlorhydrate.

Ein Versuch zum p-Amidolophin mittelst des im Handel käuflichen p-Amidobenzaldehydes zu gelangen, zeigte zwar, dass zwischen Benzil, dem Aldehyd und Ammoniak eine Reaction einzutreten scheint, doch gelang es nicht, das p-Amidolophin zu fassen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

85. Ueber das Allylmethylphenylcarbinol;

von

Alexander Arbusoff.

Die Gewinnung von ungesättigten tertiären Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ auf synthetischem Wege, welche von M. M. und A. M. Saytzeff[1]) entdeckt worden war, wurde von A. Bogorodsky und J. Ljubarsky[2]) zur Herstellung eines aromatischen tertiären Alkohols, des Allyläthylphenylcarbinols benutzt.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode zur Erlangung anderer aromatischer tertiärer Alkohole zu untersuchen, beschäftigte ich mich, unter der Anleitung des Herrn Prof. A. Saytzeff, mit der Gewinnung des niedrigsten Homologen des erwähnten Alkohols, des Allylmethylphenylcarbinols.

Der erste Versuch wurde folgendermaassen angestellt: Zur Reaction kamen 100 Grm. Acetophenon, 140 Grm. Jodallyl (1 Mol. des Ketons auf 1 Mol. C_3H_5J). Dieselben wurden gemischt und tropfenweise auf feinkörniges Zink, das mit einer kleinen Quantität gepulverten Zinknatriums versetzt

---

[1]) Ann. Chem. 185, 151.

[2]) Dies. Journ. [2] 57, 44.

war und sich in einer durch Eiswasser gehörig gekühlten Retorte befand, gegossen. Nach der Hinzugabe der Mischung wurde der Retorteninhalt mit einem Holzspahn durchgerührt und dreimal 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur der Ruhe überlassen. Alsdann wurde in die Retorte Wasser gegeben und der Inhalt der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Das im Destillate erhaltene dicke, gelbliche Oel wurde abgetrennt, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei erwies es sich, dass nur eine äusserst geringe Quantität des gesuchten Alkohols erhalten worden war und als Hauptprodukt unter den mitgetheilten Reactionsbedingungen harzartige Körper, die mit dem Zink bei der Destillation in der Retorte zurückblieben, gebildet waren.

Bei einem zweiten Versuche wurde zur Reaction an Stelle des Zinkes Magnesiumpulver genommen. Letzteres wurde in die Retorte gethan und das Gemisch aus Acetophenon und Jodallyl bei guter Kühlung tropfenweise hinzugegossen. Anfangs war keine Reaction bemerkbar, aber nach einiger Zeit, als $^1/_4$ des Gemisches eingetragen war, trat eine äusserst energische Reaction ein, die von völliger Zerstörung der Substanz begleitet war, wobei Kohle und Jod ausgeschieden wurden.

Nach diesen missglückten Versuchen wurden die Reactionsbedingungen abgeändert in der Weise, dass die Reaction in einem Medium, das aus entwässertem und alkoholfreiem Aether bestand, vorgenommen wurde. Zu diesem Versuche wurden auf 30 Grm. Acetophenon 42 Grm. Jodallyl und 6 Grm. Magnesiumpulver genommen. Ausserdem wurde in die Retorte gut angeätztor Zinkstaub geschüttet und eine im Vergleiche zum angewandten Acetophenon-Jodallylgemisch doppelte Menge Aether zugegossen.

Das auf die vorher beschriebene Weise in die Retorte gegebene Ketongemisch verblieb viermal 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umrühren des Retorteninhaltes mit einem Holzspahn in Reaction.

Das bei diesem Versuche, nach dem Hinzufügen von Wasser zum Retorteninhalt und darauf folgender Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene, in Aether gelöste Oel wurde

abgetrennt und über geschmolzener Pottasche getrocknet Nach dem Abdestilliren des Aethers und des bei der Reaction gebildeten Diallyls auf dem Wasserbade wurden ungefähr 26 Grm. eines gelben Oeles erhalten, das der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Nach dreimal wiederholter fractionirter Destillation wurden folgende Antheile erhalten:

Bis 110° siedend 2 Grm.
Von 110°—210° eine äusserst geringe Menge.
Von 210°—230° siedend 22 Grm.
Von 230°—240° äusserst wenig.
In Rückstand verblieb ungefähr 1 Grm.

Darauf wurden auf die beschriebene Weise noch 44 Grm. des bei 210°—230° siedenden Produktes dargestellt, wobei in Reaction 70 Grm. Acetophenon, 103 Grm. Jodallyl und 14 Grm. Magnesiumpulver traten. Derart wurden insgesammt 66 Grm. eines Produktes vom Siedep. 210°—230° erhalten, welche über geschmolzenem Aetzbaryt getrocknet und der erneuten fractionirten Destillation unterworfen wurden. Bei dieser Destillation tauchte das Thermometer in den Dämpfen bis zu 160° ein; die Temperatur der umgebenen Luft war 35°; der Atmosphärendruck betrug bei 0° = 756,7 Mm. Es wurden hier folgende Fractionen erhalten:

Von 210° bis 215° 7 Grm.
Von 215° bis 220° 23 Grm.
Von 220° bis 225° 27 Grm.
Von 225° bis 230° 7 Grm.

Im Rückstand verblieben ungefähr 2 Grm.

Bevor zu einer Analyse der in grösserer Menge gewonnenen Fractionen geschritten wurde, wurde noch ein Versuch, das Allylmethylphenylcarbinol zu gewinnen, angestellt, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Anwendung des Magnesiums unterblieb. In Reaction wurden 13 Grm. Acetophenon und 20 Grm. Jodallyl genommen. Diese Mischung wurde in eine Retorte, in welcher sich mit wasserfreiem Aether übergossene Zinkspähne befanden, gethan. Hierbei wurden nach der gewöhnlichen Operation der Abscheidung des Reactionsproduktes 9 Grm. eines Oeles vom Siedep. 210°—230° erhalten. Um ferner die Menge des erhaltenen Alkohols genauer zu bestimmen (der letztere Versuch wurde, wie aus dem

Vorhergehenden ersichtlich, mit einer relativ kleinen Substanzmenge ausgeführt), wurden noch zwei Versuche, das Allylmethylphenylcarbinol zu erhalten, angestellt, wobei in Reaction folgende Gewichtsantheile traten: 1. auf 100 Grm. Acetophenon 140 Grm. Jodallyl und 2. auf 150 Grm. Acetophenon 210 Grm. Jodallyl. Die Reactionsbedingungen waren dieselben wie im eben angeführten Falle, auch hier wurde Magnesiummetall nicht angewandt und das Gemisch aus Keton und Jodallyl wurde tropfenweise zu gut angeätzten Zinkspähnen, die mit wasserfreiem Aether übergossen waren, gegeben. Auf diese Weise wurden im ersten Falle nach dreimaliger fractionirten Destillation 40 Grm. Produkt und im zweiten Falle 65 Grm. Reactionsprodukt vom Siedep. 215°—223° erhalten. Somit wurden im Mittel 105 Grm. Alkohol vom Siedep. 215°—223° erhalten, was einer theoretischen Ausbeute von 31,5 % gleichkommt.

Demnach ist es erwiesen, dass bei der Gewinnung des Allylmethylphenylcarbinols das Magnesiummetall keine besondere Rolle spielt und zur Reaction mit Erfolg Zinkspähne allein dienen können. Es ist ersichtlich, dass die Ausbeute des Alkohols nur durch den anwesenden Aether bedingt war, welcher die Reaction mässigte und auf diese Weise die Bildung harzartiger Produkte verhinderte.

Bei der Analyse der oben genannten Fractionen wurden folgende Resultate erhalten:

Antheil vom Siedep. 215°—220°.

1. 0,1995 Grm. der Subst. gaben 0,5950 Grm. CO_2 und 0,1415 Grm. H_2O.

Fraction vom Siedep. 220°—225°.

2. 0,2225 Grm. der Subst. gaben 0,6665 Grm. CO_2 und 0,1650 Grm. H_2O.

Berechnet für $\begin{matrix} C_3H_5 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C.OH$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	81,48	81,34	81,69 %
H	8,64	7,88	8,23 „ .

Da die angeführten Analysenresultate den Beweis lieferten, dass der erhaltene Alkohol keine vollkommen reine Sub-

stanz vorstellte, so wurden die analysirten Fractionen vereinigt und aufs Neue der Fractionirung unterworfen.

Das Thermometer befand sich im Dampfe bis 100°, die Aussentemperatur betrug 35° und der Druck war bei 0° = 747,5 Mm. Hierbei wurden folgende Fractionen erhalten:

Von 210° bis 217° siedend 23 Grm.
Von 217° bis 223° siedend 18 Grm.
Von 223° bis 230° siedend ungefähr 9 Grm.

Die Fraction vom Siedep. 217°–223° gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2535 Grm. der Subst. gaben 0,7550 Grm. CO_2 u. 0,1900 Grm. H_2O.

Berechnet für $CH_3-C(C_2H_5)_2.OH$:		Gefunden:
C	81,48	81,23 %
H	8,64	8,33 „ .

Diesem Analysenresultate nach unterlag es keinem Zweifel, dass der erhaltene Alkohol die Zusammensetzung des Allylmethylphenylcarbinols besass.

Das Allylmethylphenylcarbinol stellt eine verhältnissmässig leicht bewegliche, stark lichtbrechende und in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar. Der Siedepunkt derselben liegt in den Intervallen von 217°–223° (uncorrigirt). Eine genauere Bestimmung des Siedepunktes auszuführen, gelang nicht, da der Alkohol sich bei jeder erneuten Destillation dissociirt (aller Wahrscheinlichkeit nach in Kohlenwasserstoff und Wasser), demzufolge wurden Fractionen von höheren und niedrigeren Siedepunkten, im Vergleich zur Siedetemperatur der zur Destillation genommenen Substanz, erhalten.

Bei der Ermittelung des spec. Gew. im Pyknometer von Sprengel wurde folgendes Resultat erhalten:

Gewicht des Wassers bei 0° . . . 4,7123 Grm.
Gewicht des Wassers bei 20° . . . 4,7078 Grm.
Gewicht des Alkohols bei 20° . . . 4,7092 Grm.

Die Dichte des Alkohols bei 20° im Vergleiche zu Wasser bei 0° 0,99934.

Die Dichte des Alkohols bei 20° im Vergleiche zu Wasser bei 20° 1,00040.

Oxydation des Alkohols zu dem zugehörigen Glycerin.

Zur Oxydation wurde Kaliumpermanganat in dem Verhältnisse genommen, dass auf 1 Mol. Allylmethylphenylcarbinol 1 Atom Sauerstoff kam, und zwar auf 10 Grm. Alkohol ungefähr 6,5 Grm. Kaliumpermanganat in 1 procent. wässriger Lösung. Die Lösung des Oxydationsmittels wurde in kleinen Mengen zum Alkohol, welcher mit Wasser gemischt war, gegossen, wobei die Abkühlung durch Eis, das in kleinen Stücken in den Kolben gethan wurde, bewirkt wurde. Nach der Oxydation wurde die wässrige Lösung von den Oxyden des Mangans abfiltrirt und letztere mit heissem Wasser gehörig ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden hierauf durch Schwefelsäure neutralisirt und fast bis zur Trockne eingeengt und der erhaltene Rückstand mit Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wurde vom Rückstand durch Filtration getrennt und der Alkohol durch Destillation von den in ihm gelösten Stoffen abgeschieden. Um aus der hinterbliebenen syrupförmigen Flüssigkeit das Glycerin zu gewinnen, wurde diese Lösung einige Mal mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde ein dicker Syrup erhalten, dem noch eine geringe Menge von Mineralbestandtheilen beigemengt war. Im vorliegenden Falle konnten diese Substanzen leicht durch erneute Extraction des in wenig Wasser gelösten Syrups mit Aether abgeschieden werden.

Das auf diese Weise erhaltene Glycerin wurde bei 100° getrocknet und gab, der Analyse unterworfen, folgendes Resultat:

0,2245 Grm. Substanz gaben 0,5575 Grm. CO_2 u. 0,1705 Grm. H_2O.

Berechnet für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.OH-CH_2-CH.OH-CH_2.OH$:

C	67,35 %
H	8,16 „.

Gefunden:

C	67,72 %
H	8,43 „.

Dieses Glycerin, das als Dihydroxylverbindung des Allylmethylphenylcarbinols bezeichnet werden kann, stellt

einen sehr dicken, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Syrup vor.

Der Essigsäureester des Glycerins.

Um die Dreiatomigkeit des Glycerins darzuthun, wurde der Essigester dargestellt, zu welchem Zwecke ungefähr 1,5 Grm. des Glycerins im Einschlussrohr auf 100° mit 3 Grm. Essigsäureanhydrid 24 Stunden lang erhitzt wurden.

Der Ueberschuss des angewandten Anhydrides und die Essigsäure wurden durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt und der hinterbliebene Ester im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet.

Der Ester gab folgendes Analysenresultat:

0,2010 Grm. der Subst. gaben 0,4795 Grm. CO_2 u. 0,1320 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}(OC_2H_3O)_3$;	$C_{11}H_{19}.OH(OC_2H_3O)_2$;	$C_{11}H_{12}(OC_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C	63,35	64,22	68,70 %	65,06 %
H	6,83	7,14	6,87 „	7,29 „.

Bei der Bestimmung der Essigsäureradicale wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,289 Grm. des Essigsäureesters erforderten zur Verseifung 0,1293 Grm. KHO, welche 0,099233 Grm. Acetyl C_2H_3O entsprechen.

2. 0,5740 Grm. desselben verlangten zur Verseifung 0,2495 Grm. KHO, welche 0,191587 Grm. C_2H_3O entsprechen.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}(OC_2H_3O)_3$;	$C_{11}H_{19}.OH(OC_2H_3O)_2$;	$C_{11}H_{12}(OC_2H_3O)_2$:	Gefunden: 1.	2.
C_2H_3O	40,06	30,72	32,84 %	34,34	36,38 %.

Aus den erhaltenen Resultaten kann der Schluss gezogen werden, dass die erhaltene Verbindung ein Gemenge des Triacetylesters des Glycerins und einem Diacetylester eines ungesättigten Glycols, dem möglicherweise noch Diacetylester des Glycerins beigemengt ist, vorstellt.

Oxydation des Alkohols zu β-Methylphenyläthylenmilchsäure.

Im vorliegenden Versuche wurde zur Oxydation Kaliumpermanganat in einem solchen Verhältnisse angewandt, dass auf ein Molekül Allylmethylphenylcarbinol 4 Atome Sauerstoff kamen, und zwar auf 15 Grm. Alkohol ungefähr 40 Grm. Kaliumpermanganat in 4 procent. Lösung.

Das Oxydationsmittel wurde zum Alkohol unter denselben Bedingungen hinzugegossen, wie solches im vorhergehenden Oxydationsversuche geschah. Nachdem die Reactionsprodukte 24 Stunden lang der Ruhe überlassen worden waren, wurden sie erwärmt und die wässrige Lösung von den Oxyden des Mangans abfiltrirt, letztere alsdann mit heissem Wasser gehörig gewaschen und die vereinigten Filtrate nach der Neutralisation mit Schwefelsäure fast zur Trockene verdampft Nachdem das bei der Oxydation gebildete Glycerin aus dem Verdampfungsrückstande durch Aether extrahirt worden war, wurden die Säuren, durch Zerlegung ihrer Salze mittelst verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, gleichfalls mit Aether aufgenommen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden ungefähr 6 Grm. der Säuren erhalten, die mit Wasser übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Letztere Operation hatte den Zweck, die etwa gebildeten flüchtigen Säuren durch Abdampfen zu entfernen.

Aus der auf genannte Weise gereinigten Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt.

Das Calciumsalz wurde durch Sättigung der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium erhalten. Dasselbe schied sich beim Eindampfen der Lösung in fein krystallisirten Gebilden aus.

Das im Exsiccator getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,3225 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei 100° an Gewicht 0,0330 Grm.

2. 0,2795 Grm. des Salzes gaben 0,0953 Grm. $CaSO_4$.

Ber. für $\{(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O\}$		$(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$:	Gefunden:	
			1.	2.
H_2O	10,15	—	10,73	—
Ca	—	10,05	—	10,03 %.

Das Silbersalz der Säure wurde durch Neutralisation einer Lösung derselben mit Silbercarbonat dargestellt. Es krystallisirte in warzenförmigen Aggregaten, die aus miteinander verwachsenen Nadeln bestanden und deutlich ausgeprägte strahlenförmige Structur aufwiesen. Zur Analyse wurde die Verbindung im Exsiccator getrocknet.

0,4330 Grm. des Salzes gaben 0,1620 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	37,63	37,41 %.

Das Zinksalz wurde durch Neutralisation einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Zink gewonnen. Aus der wässrigen Flüssigkeit schied sie sich in Form von feinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen aus. Ein Versuch, die Verbindung aus alkoholischer Lösung in besser ausgebildeten Krystallformen zu erhalten, blieb ohne Erfolg; hierbei schied sie sich bei langsamem Verdampfen der Alkohollösung in Gestalt einer glasartigen, durchsichtigen Masse aus. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

0,5650 Grm. Salz gaben 0,0990 Grm. ZnO.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_3)_2Zn$;	$\{(C_{10}H_{11}O_3)_2Zn + 2H_2O\}$:	Gefunden:
Zn	15,36	14,16 %	14,06 %.

Auf Grund dieses Analysenbefundes kann vorausgesetzt werden, dass das Zinksalz 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Die freie Methylphenyläthylenmilchsäure wurde rein aus dem umkrystallisirten Silbersalz erhalten. Sie krystallisirt in nadelförmigen, zu Strahlen vereinigten Gebilden, die bei 50°—53° schmelzen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

86. Ueber die Allylmethylbutylcarbinole mit normalem und secundärem Butylradial;

von

Constantin Talieff.

Gegenwärtig sind von den vier theoretisch möglichen Allylmethylbutylcarbinolen von A. Gnedin[1]) nur das Allylmethyltertiärbutylcarbinol dargestellt worden. Da die Kenntniss der erwähnten, mit diesem isomeren Alkohole ein gewisses Interesse beansprucht, so unternahm ich, unter der Anleitung des Herrn Prof. A. Saytzeff, die Darstellung und Untersuchung dieser beiden bisher unbekannten Alkohole des Allylmethylbutylcarbinols mit normalem und secundärem Butylradical.

Allylmethylnormalbutylcarbinol.

Zur Synthese dieses Alkohols wurden in Reaction 160 Grm. Methylnormalbutylketon vom Siedepunkte 125°—127°, das von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen war, und 405 Grm. Jodallyl genommen; somit auf 1 Mol. des Ketons 1,5 Mol. Allyljodid. Das Gemisch dieser Substanzen wurde unter Abkühlung tropfenweise auf feingekörntes Zink gegossen und dann nach dem Stehenlassen der Reactionsprodukte bis zum folgenden Tage nach dem Zusatz durch Wasser der Destillation unterworfen. Das ölige Destillationsprodukt wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und fractionirt. Die Gesammtmenge des Rohproduktes welche 195 Grm. betrug, lieferte nach zweimal wiederholter fractionirter Destillation folgende Antheile:

Bis 110°	35 Grm.
Von 110° bis 150°	60 Grm.
Von 150° bis 175°	12 Grm.
Von 175° bis 182°	60 Grm.

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 104.

Da bei diesem Versuche die Fraction 110°—150° aus unverändertem Keton bestand, so wurde die gesammte Fraction mit 250 Grm. Jodallyl gemischt (auf 1 Mol. Keton ungefähr $2^1/_2$ Mol. Allyljodid) und wie vorher zu Zink gegeben. Das hier erhaltene ölige Produkt wurde ebenfalls zweimal fractionirt und die erhaltenen Fractionen mit den entsprechenden Siedepunkten zu denjenigen der ersten Destillation gegeben.

Durch nachfolgende Fractionirung der höher siedenden Portionen, welche vorher über entwässertem Barythydrat getrocknet waren, gelang es 55 Grm. eines Produktes abzuscheiden, das in dem Intervall von 176°—178° siedete; die Quecksilbersäule des Thermometers befand sich bis 100° im Dampf; die Aussentemperatur betrug 40° und der Atmosphärendruck war bei 0° 744,7 Mm.

Die Analyse dieser Fraction ergab folgendes Resultat:

1. 0,1965 Grm. der Subst. gaben 0,5470 Grm. CO_2 u. 0,2275 Grm. H_2O.
2. 0,2185 Grm. der Subst. gaben 0,6080 Grm. CO_2 u. 0,2500 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{18}O$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	76,05	75,92	75,89 %
H	12,67	12,86	12,71 „ .

Vorstehende Analysen beweisen, dass letztere Fraction aus reinem Allylmethylnormalbutylcarbinol besteht, welches unter den beschriebenen Reactionsbedingungen zu 24 % der theoretischen Menge erhalten worden war.

Die Bestimmung des spec. Gew., welche im Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt wurde, gab für diesen Alkohol folgende Werthe:

Gewicht des Wassers bei 0°	4,7131 Grm.
Gewicht des Wassers bei 20°	4,7083 „
Gewicht des Alkohols bei 20°	3,9784 „
Spec. Gew. des Alkohols bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen	0,84412 „
Spec. Gew. des Alkohols bei 20° auf Wasser bei 20° bezogen	0,84497 „ .

Herr A. N. Tscherkaboff hatte die Freundlichkeit, meiner Bitte gemäss das Refractionsvermögen des Alkohols zu untersuchen. Ich komme meiner Pflicht nach, ihm an dieser Stelle meinen Dank für diese Liebenswürdigkeit auszusprechen.

Die Untersuchung wurde in einem Fuess'schen Spectro-

goniometer ausgeführt, wobei folgende, in unten stehender Zusammenstellung ersichtlichen Resultate[1]) gewonnen wurden.

P	t^0	$d\frac{20^0}{4^0}$	n_α	n_β	n_γ	A[2])	B
142	20°	0,84366	1,43990	1,44857	1,45361	1,42924	0,45974

$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	RA	Diff.
0,52142	74,04	71,4	2,64	0,50878	72,24	69,86	2,38

Aus diesen Grössen folgt, dass der untersuchte Alkohol eine doppelte Kohlenstoffbindung besitzt.

Das Allylmethylnormalbutylcarbinol stellt eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem, ein wenig terpentinartigem Geruch dar, welche in Wasser unlöslich ist. Wird die Siedetemperatur für dasselbe unter den angeführten Fractionsbedingungen zu 177° angenommen und für diese die Correctur angebracht, so resultirt als corrigirter Siedepunkt für das Allylmethylnormalbutylcarbinol die Zahl 179,1°.

Der Essigsäureester des Alkohols wurde durch Erhitzen von 4 Grm. Allylmethylnormalbutylcarbinol mit einem kleinen Ueberschuss Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohre bei 100° erhalten. Es wurden 5 Grm. des Produktes erhalten, welche nach dem Waschen mit einer verdünnten Alkalilösung zwischen 185°—210° siedeten. Aus dieser Portion des Esters wurde bei erneuter Fractionirung ein zwischen 196°—200° siedenden Antheil erhalten, der bei der Analyse folgendes Resultat gab:

0,1908 Grm. des Esters gaben 0,5030 Grm. CO_2 u. 0,1885 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{17}.OC_2H_3O$:	Gefunden:
C	71,74	71,89 %
H	10,86	10,97 „ .

[1]) Minimum der Ablenkung für den Strahl Wasserstoff $\alpha = 32° 19'$, den Strahlen $\beta = 32° 2' 15''$, den Strahlen $\gamma = 33° 28'$. Der brechende Winkel des Prismas war 60° 16'.

[2]) Berechnet auf Refractionswerthe für die Strahlen α und γ des Wasserstoffes.

Der Essigsäureester stellt eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, welche den angenehmen Geruch der Essigsäureester besitzt, dem ausserdem ein schwach terpentinartiger Geruch beigemengt ist.

Allylmethylsecundärbutylcarbinol.

Das zur Synthese dieses Alkohols nothwendige Methylsecundärbutylketon wurde durch Zerlegung des Methyläthylacetessigesters, welcher von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, erhalten worden war, mittelst Aetzbaryt dargestellt.

Der Versuch, die Zerlegung des genannten Esters durch Kalihydrat zu bewirken, gab eine bedeutend kleinere Ausbeute als die, welche bei der Anwendung von Aetzbaryt erzielt wurde.

Die Synthese des Alkohols wurde zweimal ausgeführt. Im ersten Falle wurden in Reaction genommen auf 82 Grm. Keton 207 Grm. Allyljodid (auf 1 Mol. des Alkohols 1,5 Mol. Allyljodid); im anderen Falle auf 67 Grm. Keton 250 Grm. Jodallyl (auf 1 Mol. Alkohol etwas mehr als 2 Mol. Allyljodid). Die Menge des Jodallyls wurde im zweiten Versuche deshalb erhöht, weil im ersten Falle eine bedeutende Quantität des angewandten Ketons unverändert geblieben war.

Die Reaction und Abscheidung der Reactionsprodukte geschah im vorliegenden Falle ebenso, wie bei der Synthese des Allylmethylnormalbutylcarbinols.

In beiden Versuchen zusammen wurden 188 Grm. eines öligen Rohproduktes erhalten, welche nach dem Trocknen über geschmolzener Pottasche und Aetzbaryt bei der fractionirten Destillation folgendes Resultat gaben:

Von 55° bis 103° siedend	22 Grm.
Von 103° bis 130° siedend	46 Grm.
Von 130° bis 160° siedend	10 Grm.
Von 160° bis 180° siedend	ungefähr 80 Grm.

Bei der ersten Darstellung des Alkohols wurden von der letzteren Fraction ungefähr 30 Grm. erhalten, aus welchen ungefähr 13 Grm. der Substanz vom Siedep. 172° — 175° herausfractionirt werden konnten. Der Quecksilberfaden des Thermometers ragte bis 135° in den Dampf; die Aussentemperatur betrug 28° und der Atmosphärendruck war bei 0° = 757,6 Mm.

Die Analyse dieser Fraction gab folgendes Resultat:

1. 0,1920 Grm. der Subst. gaben 0,5355 Grm. CO_2 u. 0,2180 Grm. H_2O.
2. 0,1895 Grm. der Subst. gaben 0,5305 Grm. CO_2 u. 0,2135 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O$		Gefunden:	
		1.	2.
C	76,05	76,06	76,35 %
H	12,67	12,61	12,52 „.

Eine solche Fraction, welche bei 172°—175° siedete, war aus dem zwischen 160°—180° siedenden Antheil der zweiten Darstellung abgeschieden worden und lieferte bei der Untersuchung folgende Werthe:

0,2180 Grm. der Subst. gaben 0,6100 Grm. CO_2 und 0,2490 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{18}O$:	Gefunden:
C	76,05	76,31 %
H	12,67	12,69 „.

Nach ausgeführter Analyse wurden die zwischen 172° bis 175° siedenden Fractionen der ersten und zweiten Darstellung vereinigt und aus diesem Gemenge 19 Grm. eines Produktes vom Siedep. 173°—175° gewonnen, welches analysirt, folgendes Resultat gab:

1. 0,2275 Grm. der Subst. gaben 0,6340 Grm. CO_2 u. 0,2570 Grm. H_2O.
2. 0,2210 Grm. der Subst. gaben 0,6170 Grm. CO_2 u. 0,2490 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	76,05	76,00	76,14 %
H	12,67	12,55	12,53 „.

Somit thun alle angeführten Analysen dar, dass dem erhaltenen Produkte die Zusammensetzung des gesuchten Alkohols znkommt, der in reinem Zustande ungefähr zu 9 % der Theorie nach erhalten wurde.

Das Allylmethylsecundärbutylcarbinol stellt eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwach terpentinartigem Geruch dar, in letzterer Eigenschaft dem vorhergenannten Alkohol gleichend. Der Siedepunkt liegt bei 174,9° (corrigirt).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, welche im Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt wurde, gab folgendes Resultat:

Gewicht des Wassers bei 0° . . . 4,7131
Gewicht des Wassers bei 20° . . . 4,7083
Gewicht des Alkohols bei 20° . . 4,0268

Spec. Gew. des Alkohols bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen 0,85438
Spec. Gew. des Alkohols bei 20° auf Wasser bei 20° bezogen 0,85526.

Die Bestimmung des Refractionsvermögens des vorliegenden Alkohols wurde auch hier in liebenswürdiger Weise von Herrn A. N. Tscherbakoff im Spectrogoniometer von Fuess ausgeführt.

Die bei dieser Bestimmung erhaltenen Werthe, welche nach der Formel von Cauchy[1]) berechnet wurden, sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

P	t^0	$d\frac{t^0}{4^0}$	n_α	n_β	n_γ	A	B[2])
142	20°	0,85394	1,4446	1,45324	1,45850	1,43379	0,4661

$\frac{n_\alpha-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	RA	Diff.
0,520645	73,93	71,40	2,53	0,50799	72,13	69,86	2,27

Der Essigsäureester wurde in gleicher Weise wie im vorhergehenden Falle aus 4 Grm. des Alkohols dargestellt. Bei der Destillation desselben wurden 3,5 Grm. eines Produktes vom Siedep. 180°—205° erhalten, aus welchem eine Fraction in grösserer Menge vom Siedep. 190°—195° und eine solche in kleinerer Menge, die zwischen 195°—200° siedete, abgeschieden werden konnte.

Bei der Analyse beider Fractionen wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,2085 Grm. des Esters vom Siedep. 190°—195° gaben 0,5540 Grm. CO_2 und 0,2065 Grm. H_2O.

2. 0,2080 Grm. des Esters vom Siedep. 195°—200° gaben 0,5535 Grm. CO_2 und 0,2090 Grm. H_2O.

---

[1]) Minimum der Ablenkung für den Strahl α des Wasserstoffes 32° 42′ 30″ — den Strahl β des Wasserstoffes 33° 26′, — den Strahl γ des Wasserstoffes 33° 52′ 22″. Der brechende Winkel des Prismas war 60° 16′.

[2]) Berechnet auf die Refractionswerthe für die Strahlen α—γ des Wasserstoffes.

	Berechnet für	Gefunden: 1.	2.
C	71,74	72,46	72,57 %
H	10,86	11,00	11,16 „ .

Diese Resultate beweisen, dass diese Substanzen nicht ganz einheitlich waren, doch musste eine weitere Fractionirung wegen Mangel an Material unterbleiben.

Oxydation der Alkohole mittelst Kaliumpermanganat.

Die beiden vorher beschriebenen Allylmethylbutylcarbinole wurden anfangs durch eine derartige Quantität Kaliumpermanganat oxydirt, um die ihnen entsprechenden β-Methylbutyläthylenmilchsäuren zu erhalten. Da aber bei diesen Oxydationsversuchen in beiden Fällen als Nebenprodukte in zur Untersuchung hinreichender Menge die entsprechenden Glycerine gebildet werden, so wurde von besonderen Versuchen, die die Isolirung der letztgenannten Körper im Auge hatte, abgesehen.

Zur Oxydation wurden auf 17 Grm. Allyläthylnormalbutylcarbinol 50 Grm. Kaliumpermanganat und auf 12 Grm. Allylmethylsecundärbutylcarbinol 36 Grm. Kaliumpermanganat genommen (so dass auf 1 Mol. Alkohol 4 Atome Sauerstoff kamen). Die Oxydation wurde mit einer 3 procent. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat ausgeführt, welche unter Umschütteln in kleinen Portionen zum mit kleinen Mengen Wasser gemischten und durch Eis, das in kleinen Stücken eingetragen war, gekühlten Alkohol zugegossen wurde. Nach Beendigung der Reaction wurden die Reactionsprodukte erwärmt, durch Filtration die abgeschiedenen Oxyde des Mangans getrennt und letztere mit heissem Wasser gehörig ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden alsdann mit Schwefelsäure neutralisirt, fast bis zur Trockene abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt.

Der alkoholische Auszug wurde durch Destillation von Alkohol befreit und das Glycerin durch Aether aufgenommen.

Die erhaltenen Glycerine wurden durch Lösen in wasserfreiem Alkohol und Abscheidung der in Lösung befindlichen Salze mit Aether gereinigt; letztgenannte Operation wurde so lange wiederholt, bis eine herausgenommene Probe des Glycerins beim Glühen auf dem Platinbleche fast keinen

Rückstand mehr, der auf Mineralbestandtheile hinwies, hinterliess.

Beide Glycerine stellen dicke Syrupe dar, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol, ein wenig schwerer löslich in Aether waren. Bei der Aufbewahrung im Exsiccator liessen sie selbst nach ziemlich langer Zeit kein Anzeichen einer Krystallisation erkennen.

Bei der Analyse der Glycerine wurde folgendes Resultat erhalten:

Das Glycerin aus Allylmethylnormalbutylcarbinol.

1. 0,1685 Grm. der Subst. gaben 0,3785 Grm. CO_2 u. 0,1730 Grm. H_2O.
2. 0,1545 Grm. der Subst. gaben 0,3475 Grm. CO_2 u. 0,1590 Grm. H_2O.

Glycerin aus Allylmethylsecundärbutylcarbinol.

3. 0,2210 Grm. der Subst. gaben 0,4970 Grm. CO_2 u. 0,2280 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_9H_{20}O_3$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	61,33	61,25	61,34	61,33 %
H	11,36	11,41	11,43	11,21 „.

Der Essigsäureester wurde allein aus der Dihydroxylverbindung des Allylmethylsecundärbutylcarbinols dargestellt, zu welchem Zwecke das Glycerin mit einem kleinen Ueberschusse Essigsäureanhydrid (etwas mehr, als nach der Theorie für ein Triacetylester verlangt war) erhitzt wurde. Die Reaction wurde in einem Einschmelzrohre bei 100° ausgeführt. Hierauf wurde der Rohrinhalt auf dem Wasserbade zur Entfernung von Essigsäure und überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt, der Rückstand in Aether gelöst, mit kleinen Mengen einer verdünnten Alkalihydratlösung und Wasser gewaschen. Nach der Abscheidung der Aetherlösung und dem Filtriren derselben durch ein trockenes Filter wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand im Exsiccator getrocknet.

Bei der Analyse des Essigsäureesters wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,2005 Grm. Ester gaben 0,4595 Grm. CO_2 u. 0,1610 Grm. H_2O.
2. 0,4485 Grm. Ester erforderten zur Verseifung 0,2183 Grm. KHO, welche 0,1676 Grm. Acetylgruppen entsprachen.

	Berechnet für $C_9H_{17}(OC_2H_3O)_3$;	$C_9H_{17}.OH(OC_2H_3O)_2$;	$C_9H_{16}(OC_2H_3O)_2$:
C	59,60	60,00	64,46 %
H	8,60	9,23	9,09 „
C_2H_3O	42,71	33,08	35,53 „.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	62,50	—
H	8,92	—
C_3H_8O	—	37,79 %.

Aus den angeführten Analysenresultaten ist ersichtlich, dass sich bei den obigen Versuchsbedingungen ein Triacetylester, dem ein Diacetylester des Glycols und möglicherweise ein eben solcher Ester des Glycerins beigemengt war, gebildet hatte.

Die nach der Extraction der Glycerine durch Aether verbliebenen, bei der Destillation der Alkohollösung erhaltenen Rückstände wurden, um aus ihnen die freien Methylbutyläthylenmilchsäuren zu gewinnen, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Aether behandelt.

Nachdem der Aether durch Destillation entfernt war wurden die genannten Säuren mit einer kleinen Menge Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt, um die flüchtigen Fettsäuren zu beseitigen. Alsdann wurden durch Neutralisation mit Calciumcarbonat die Kalksalze dargestellt, da sich letztere zur Abscheidung der Oxalsäure besonders eigneten.

Letztere Säure wurde in zur Analyse hinreichender Menge nur bei der Oxydation des Allylmethylnormalbutylcarbinols erhalten. Dass hier Oxalsäure vorlag, beweist folgendes Resultat, das bei der Analyse des Kalksalzes erhalten wurde:

0,2200 Grm. des Salzes gaben 0,2025 Grm. $CaSO_4$, dies entspricht 27,07 % Ca; berechnet nach der Theorie für $\{CaC_2O_4 + H_2O\}$: 27,4 % Ca.

In vollkommen reinem Zustande können die Methylbutyläthylenmilchsäuren aus den durch Krystallisation gereinigten Silbersalzen durch Zerlegung mit Schwefelsäure und Extraction mittelst Aether erhalten werden.

Beide Methylbutyläthylenmilchsäuren stellen dicke Syrupe dar, welche selbst nach sehr langer Aufbewahrung im Exsiccator kein Anzeichen einer Krystallisation erkennen liessen. — Die Salze wurden durch Sättigung der freien Säuren mit den kohlensauren Salzen der betreffenden Metalle erhalten.

Die Calciumsalze beider Säuren schieden sich beim Abdampfen ihrer Lösungen auf dem Wasserbade in Form von

Häutchen aus, die die weitere Verflüchtigung des Wassers hinderten. Dieselbe Eigenthümlichkeit trat auch dann hervor, als die Lösung der Salze der freiwilligen Verdunstung im Exsiccator überlassen wurde. Zur Bestimmung des Kalkgehaltes wurde ein Theil der Häutchen mit einem Glasstabe gesammelt, anfangs im Exsiccator und dann bei 100° getrocknet.

1. 0,6430 Grm. des Salzes aus der Säure mit normalem Butylradical gaben 0,2485 Grm. $CaSO_4$.

2. 0,3560 Grm. des Salzes aus der Säure mit secundärem Butylradical gaben 0,1335 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$:	Gefunden:	
		1.	2.
Ca	11,17	11,06	11,03 %.

Die Baryumverbindungen beider Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich.

Die Verbindung mit normalem Butylradical scheidet sich aus der Alkohollösung in Form eines flockigen Niederschlages ab, der, mikroskopisch betrachtet, eine feine faserige Structur erkennen liess. Das Baryumsalz der Säure mit der secundären Butylgruppe scheidet sich bei langsamer Verdunstung seiner wässrigen Lösung in Form feiner kugeliger, aus Nädelchen gebildeter Warzen aus, welche bei der Betrachtung unter dem Mikroskop verschiedenartig mit einander verwachsene, zu zwei oder drei vereinigte Gebilde oder auch Ketten aufwiesen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz in eben solchen Formen aus, wobei die Krystallisation eine reinere ist.

Die bei 100° getrockneten Salze gaben folgendes Resultat:

1. 0,5115 Grm. des Salzes der Säure mit normalem Butylradical gaben 0,2655 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,6060 Grm. des Salzes der Säure mit secundärem Butylradical gaben 0,3135 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_{17}O_3)_2Ba$:	Gefunden:	
		1.	2.
Ba	30,11	30,51	30,41 %.

Die Zinkverbindungen beider Säuren scheiden sich beim Eindampfen der wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade in Form von Häutchen aus, die in Alkohol löslich sind.

Bei langsamer Verdunstung der wässrigen und alkoholischen Lösungen scheidet sich das Salz mit normalem Butyl in Form von Warzen, die aus zu radialen Bündeln geordneten Nadeln bestehen aus; die Verbindung mit secundärem Butyl giebt bei denselben Bedingungen keine deutliche Krystallisation.

Zur Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet.

1. 0,2150 Grm. des Salzes der Säure mit normalem Butylradical gaben 0,0445 Grm. ZnO.

2. 0,3275 Grm. des Salzes der Säure mit secundärem Butylradical gaben 0,0685 Grm. ZnO.

	Berechnet für $(C_8H_{17}O_3)_2Zn$:	Gefunden:	
		1.	2.
Zn	16,97	16,60	16,78 %.

Das Silbersalz der Säure mit normalem Butylradical scheidet sich bei der langsamen Verdunstung seiner wässrigen Lösung in Form zusammengesetzter Aggregate aus die in den radialen Bündeln gruppirt sind und aus mikroskopisch kleinen, mit einander verwachsenen prismatischen Krystallen bestehen.

Die Silberverbindung der Säure mit secundärem Butyl scheidet sich unter denselben Bedingungen in Form von kugeligen Aggregaten, die aus mikroskopischen Täfelchen oder kurzen Prismen gebildet sind, aus.

Das Silbersalz der ersteren Säure ist im Verhältnisse zu dem der letzteren Säure in Wasser leichter löslich; das Silbersalz der zweiten Säure scheidet sich aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung in Form eines weissen flockigen Niederschlages aus. Lichtbeständiger ist das Salz der Säure mit normalem Butyl.

Zur Analyse wurden die Salze im Exsiccator getrocknet.

1. 0,5040 Grm. des Salzes der Säure mit normalem Butylradical gaben 0,2035 Grm. Ag.

2. 0,6220 Grm. des Salzes der Säure mit secundärem Butylradical gaben 0.2515 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_8H_{17}O_3Ag$:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	40,44	40,37	40,43 %.

Es wurden ebenfalls Versuche unternommen, um aus den beschriebenen Methylbutyläthylenmilchsäuren die isomeren Methylbutylacrylsäuren zu gewinnen, aber wegen Mangel an Material, das bei der Destillation der ersteren Säuren mit Schwefelsäure erhalten worden war, musste die Untersuchung dieser Substanzen vertagt werden.

Ueber Hyoscin und Atroscin.

Erwiderung auf Herrn O. Hesse's gleichlautenden Artikel;

von

J. Gadamer.

Unter dem Titel „Ueber Hyoscin und Atroscin" veröffentlicht Herr O. Hesse in Heft 20 dies. Journ. S. 353 ff. eine Abhandlung, welche nach Inhalt und Form in gleicher Weise zu einer eingehenden Erwiderung einladen würde, wenn nicht des Herrn Hesse eigenthümliche Art zu polemisiren davor warnte. Ich bin nun erfreulicherweise in der Lage, auf eine ausführliche Besprechung obiger Arbeit um so lieber verzichten zu können, als ich durch meine im Archiv der Pharmacie Heft 4 u. 5 (1901) erschienene Publication: „Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin" eine genügende Antwort in sachlicher Beziehung schon im Voraus ertheilt habe.

Wenn ich dann noch hinzufüge, dass ich die im Archiv der Pharmacie 1898, 382 ff. niedergelegte Arbeit in allen Stücken aufrecht erhalte und durch die von der damaligen Untersuchung herstammenden Originalpräparate jederzeit beweisen kann, glaube ich meine Interessen genügend gewahrt zu haben.

Mit Rücksicht auf die von Herrn O. Hesse bezweifelte spontane Umwandlung des Atroscins in i-Scopolamin habe ich

einen Praktikanten am hiesigen Institut, Herrn Apotheker D. Bruns, gebeten, zwei mit „naturelles Atroscin“ bezeichnete Präparate auf ihren Schmelzpunkt untersuchen zu wollen. Derselbe fand, ohne von der Natur der untersuchten Substanz etwas zu wissen, in beiden Fällen 57° als Schmelzpunkt. Die Präparate bestanden also nur noch aus i-Scopolamin.

Vielleicht erscheint dieses Zeugniss noch nicht unpartheiisch genug. Glücklicherweise habe ich jedoch von den genannten Originalpräparaten, welche ich in Düsseldorf im Jahre 1898 vor einer grösseren Anzahl von Fachgenossen demonstrirt habe, einen Theil dem damaligen Docenten an der Universität Lausanne, jetzigem Professor an der thierärztlichen Hochschule in Dresden, Hrn. Dr. H. Kunz-Krause, auf seine Bitte für seine Sammlung überlassen. Vielleicht hat Herr Professor Dr. Kunz-Krause die Liebenswürdigkeit, den Schmelzpunkt dieser Präparate zu bestimmen und seine Beobachtungen an dieser Stelle mitzutheilen. Eine diesbezügliche Bitte habe ich an diesen Herrn gerichtet.

Ueberraschend für mich war sodann die Mittheilung des Herrn O. Hesse, dass er zur Zeit seines Vortrages im Württembergischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker (Ref.: Süddeutsche Apothekerzeitung 1898, S. 191) an eine grundsätzliche Verschiedenheit zwischen Atroscin und i-Scopolamin weder gedacht, noch selbige behauptet habe, dass sich das „Anderssein“ nur auf den verschiedenen Wassergehalt bezogen habe. Hätte Herr O. Hesse diese seine Ansicht damals schon so präcis ausgesprochen, so wäre ich ihm dankbar gewesen, da dann die immerhin zeitraubenden Untersuchungen meinerseits als unnöthig unterblieben wären; denn dass eine Verbindung mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren kann, ist eine so häufige Erscheinung, dass zu deren Feststellung so ausführliche Arbeiten kaum erforderlich sind.

Bei dieser veränderten Sachlage ist um so weniger verständlich, dass Herr O. Hesse an dem Namen Atroscin für das schon früher bekannt gewesene i-Scopolamin nach wie vor hartnäckig festhält.

Auf die persönlichen Angriffe des Herrn O. Hesse einzugehen, kann nicht in meiner Absicht liegen.[1])

Marburg, im November 1901.

---

[1]) Herr O. Hesse liebt es neuerdings, die Arbeiten Anderer ohne besondere Veranlassung zu wiederholen und denselben dann hier und da ein Pünktchen zuzufügen. Hierbei werden manchmal die von anderer Seite festgestellten Thatsachen durch Wortklaubereien verschleiert und zum Theil direct auf den Kopf gestellt. Wenn man auch gegen eine derartige in der wissenschaftlichen Praxis nur ganz vereinzelt gehandhabte Methode protestiren muss, so überheben doch solche Elaborate der Mühe, dieselben zu discutiren. Ich lehne es daher auch jetzt noch ab, mich mit einem Autor, der durch experimentell festgelegte Thatsachen nicht zu überzeugen ist, in irgend welche Discussion einzulassen.

Auch auf die persönlichen Bemerkungen, welche O. Hesse, in directem Widerspruch mit den thatsächlichen Verhältnissen, von Neuem über meine, das Scopolamin betreffenden Arbeiten zu machen für nöthig hält, sehe ich mich nicht veranlasst, einzugehen.

E. Schmidt.

Zur Frage der spontanen Umwandlung desAtroscin-Hesse in i-Scopolamin-Schmidt;

von

Prof. Dr. Hermann Kunz-Krause.

Auf der Naturforscher-Versammlung zu Düsseldorf (1898) berichtete J. Gadamer[1]) u. a. über den von ihm experimentell erbrachten Nachweis der Ueberführbarkeit des Atroscin-Hesse in das i-Scopolamin-Schmidt, bezw. über die weitere Beobachtung, dass diese Umwandlung nicht nur künstlich und in Lösung zu erzielen ist, sondern dass dieselbe sich auch beim Aufbewahren der trocknen Base spontan, und zwar in allen Fällen als Folge der Abgabe von 1 Mol. H_2O vollzieht:

Atroscin-Hesse:		i-Scopolamin-Schmidt:
$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O - H_2O$	=	$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$
Schmelzp. 37°		Schmelzp. 56°—57°.

Mit Rücksicht auf die neuerdings von anderer Seite wiederum in Frage gestellte Thatsächlichkeit des an letzter Stelle erwähnten spontanen Uebergangs der labilen Form (Atroscin) in die stabile des i-Scopolamins, halte ich es im Interesse der Sache für meine Pflicht, an dieser Stelle über die Resultate einiger Schmelzpunkt-Bestimmungen zu berichten, welche ich auf Ersuchen des Herrn Dr. Gadamer, und zwar mit dem von dem genannten Herrn zu seinen Untersuchungen verwendeten Originalmateriale soeben ausgeführt habe.

Das übrigens noch zur Verfügung stehende Untersuchungsmaterial:

I. naturelles i-Scopolamin,
II. durch Natronlauge inactivirtes Scopolamin,
III. naturelles (inactives) Atroscin

wurde mir von Herrn Gadamer gelegentlich der eingangs erwähnten Naturforscher-Versammlung in Düsseldorf für meine

[1]) Archiv der Pharm. **236** (1898), S. 388; Ann. Chem. **310** (1899), S. 356.

Handsammlung überlassen und unmittelbar im Anschluss an seinen Vortrag den betreffenden, in der Sitzung vorgelegten Präparaten entnommen. Die fraglichen Präparate sind sonach gegenwärtig reichlich drei Jahre alt. Im Laufe dieser Zeit hat nun das Atroscin (III) gegenüber den unter (I) und (II) genannten Basen eine schon äusserlich wahrnehmbare, auffällige Veränderung erlitten.

Während diese letzteren auch heute noch harte, durchsichtige, nicht verwitterte Krystalle darstellen, deren Habitus beim naturellen i-Scopolamin (I) an krystallisirtes Codeïn, bei dem durch Natronlauge inactivirten Scopolamin an Chloralhydrat erinnert, ist das **naturelle** (inactive) **Atroscin** (III) in Folge Verwitterung in weisse, matt erscheinende Krystallagglomerate übergegangen, welche in ihrem Aeusseren an verwittertes Natriumphosphat erinnern.

Beim Zerreiben im Achatmörser liefern alle drei Präparate weisse, specifisch schwere, nicht elektrische Pulver.

Von den im Nachstehenden mitgetheilten achtzehn Einzel-Bestimmungen sind die unter a) referirten von mir persönlich, die unter b) aufgeführten von meinem Assistenten, Herrn Apotheker Schelle, und zwar von diesem Herrn zunächst ohne Kenntniss der zu erwartenden Schmelzpunkte beobachtet worden. Damit dürfte für die nachstehenden Befunde alle Gewähr objectiver Beobachtung gegeben sein.

Es wurde gefunden:

für I. naturelles i-Scopolamin:

	a)		b)
	Beginn des Schmelzens	völlig geschmolzen	
1.	56,5°	57°	56,5°
2.	56,5°	57°	56,5°
3.	56,5°	57°	56,5°

II. mit Natronlauge inactivirtes Scopolamin:

	a)		b)
1.	56,5°	57°	57°
2.	56,5°	57°	57°
3.	56,5°	57°	57°

III. naturelles (inactives) Atroscin:

	a)		b)
	Beginn des Schmelzens	völlig geschmolzen	
1.	56,5°	57°	57°
2.	56,5°	57°	57°
3.	56,5°	57°	57°

In allen Fällen geht dem eigentlichen Schmelzen — und zwar übereinstimmend bei 54°—55° — eine deutlich bemerkbare Sinterung voraus.

Zum Vergleich konnte ich noch ein „Scopolaminum purum crystallisatum“ heranziehen, für dessen Ueberlassung ich dem Hause Gehe & Co., Dresden, noch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Der Schmelzpunkt dieses Präparates lag bei 56°—56,5°.

Die unter (III) mitgetheilten Befunde bestätigen sonach den von **Gadamer** vertretenen und meiner Ansicht nach auch hinreichend experimentell begründeten spontanen Uebergang des bei 37° schmelzenden Atroscins auch im trockenen Zustande — durch Wasserabgabe — in die stabile 'Form des i-Scopolamins mit dem Schmelzpunkt 56°—57°.

Dresden, den 24. Nov. 1901, Chemisches Laboratorium der Königl. Thierärztlichen Hochschule.

Berichtigungen.

Bd. **63**, S. 573, Z. 5 v. u. lies statt nun im im.
„ „ S. 574, Z. 14 v. ob. lies statt m-Nitrochinoïns m-Nitrochinolins.
„ „ S. 575, Z. 5 v. u. lies statt Isomeriegemisch Isomerengemisch.
Bd. **64**, S. 390, Z. 8 v. ob. lies statt Isobutylenchlorid Isobutylenchlorhydrin.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1901.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **63** und **64.**

Autorenregister.

Altmann, P., Anwendbarkeit einer quantitativen Bestimmungsmethode der Nitrogruppe auf volumetrischem Wege **63**, 370.

Arbusoff, A., über das Allylmethylphenylcarbinol **64**, 546.

Arnold, W., s. A. Edinger u. W. Arnold.

Bachtschiew, N., s. J. Kondakow u. N. Bachtschiew.

Bamberger, E., u. P. de Gruyter, über Formazylmethylketon **64**, 222.

Bamberger, E., u. J. Müller, über die Einwirkung von Diazobenzol auf einige aliphatische Aldehyde u. Ketone **64**, 199.

Bewad, Iwan, über die Einwirkung von Zinkalkylen auf Salpetrigsäureester u. Nitroparaffine **63**, 94, 193.

Binz, A., Reduction des Indigos in einem wasserfreien Medium **63**, 497.

Boetzelen, E., das Hydrazid u. Azid der Phenylessigsäure **64**, 314.

Christensen, A., über Perbromide von Chinaalkaloïden **63**, 313.

Cohn, G., über aromatische Phenoxacetamidine **63**, 188; Condensationsprodukte der Phenoxacetsäuren mit o-Amidophenol **64**, 293.

Curtius, Th., Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **63**, 428; **64**, 297; 314; 324; 334; 401; 419.

Curtius, Th., u. A. Darapsky, über Benzylazid **63**, 428.

Darapsky, A., s. Th. Curtius u. A. Darapsky.

Decker, H., Bildung von ana-Nitrochinolin aus Metanitranilin **63**, 573; über Nitrochinolone u. Nitrocarbostyrile **64**, 85.

Dellschaft, F. H., das Hydrazid u. Azid der Palmitinsäure **64**, 419.

Edinger, A., u. W. Arnold, zur Kenntniss der Chemie des Akridins **64**, 182, 471.

Elbs, K., u. B. Schwarz, über einige Azoderivate des m-Nitro-p-toluidins **63**, 562.

Erdmann, H., Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S. **63**, 385; 392; 559. — Studien zur Ueberführung von Anthranilsäurederivaten in Indigo **63**, 385. Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester **63**, 569.

Foerster, F., zur Kenntniss des Ueberganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze **63**, 641.
Foerster, H., das Hydrazid der m-Chlorbenzoësäure **64**, 324.
Friebel, G., u. B. Rassow, die Reductionsprodukte von o- u. p-Nitrobiphenyl u. die Produkte der Umlagerung der Hydrazobiphenyle **63**, 444.

Gadamer, J., über Hyoscin u. Atroscin. Erwiderung auf Herrn O. Hesse's gleichlautenden Artikel **64**, 566.
Gansser, A. W. E., s. R. Gnehm u. A. W. E. Gansser.
Gnehm, R., u. Aug. W. E. Gansser, über Gallaminsäurederivate **63**, 77.
Gnehm, R., u. E. A. Rübel, über Derivate des p-Tolyl-α-naphtylamins **64**, 497.
Gnehm, R., u. Th. Scheutz, über alkylirte Amidobenzolsulfosäuren u. Metamidophenole **63**, 405.
Goldberg, A., Kanarin u. Pseudoschwefelcyan **63**, 41; zur Kenntniss des Schwefelcyans, des sog. Pseudoschwefelcyans u. des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes **63**, 465; **64**, 166; 439.
Gruyter, P. de, s. E. Bamberger u. P. de Gruyter.
Gustavson, G., über die Darstellung von Chlor-, Brom- u. Jodaluminium **63**, 110.

Haber, F., Bemerkungen zur Richtigstellung der Ausführungen des Herrn Binz **64**, 289.
Hensgen, C., zur Dissociation der Elektrolyte. Die chemische Dissociation des Kupfersulfates unter dem Einflusse von Wasser u. Temperatur **63**, 554.
Hesse, A., u. O. Zeitschel, über Orangenblüthenöl I **64**, 245.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntniss der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandtheile (6. Mitth.) **63**, 522; über Lobarsäure u. Usnetinsäure **64**, 110; über die Alkaloïde der Mandragorawurzel **64**, 274; über Acetyltropasäure 286; über Hyoscin u. Atroscin **64**, 353.
Hille, H., das Hydrazid u. Azid der Propionsäure u. der Isovaleriansäure **64**, 401.

Jolles, A., über den Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper **63**, 516.
Jordan, H., das Hydrazid u. Azid der Phenylpropionsäure **64**, 297.

Kijner, Nic., über eine neue Darstellungsmethode der fetten u. cyklischen Hydrazine **64**, 113; die Oxydation der fetten u. cyklischen Hydrazine in alkalischer Lösung 126.
Klimont, J., über die Einwirkung der höheren aliphatischen Säuren auf neutrale Alkalicarbonate **64**, 493.
Kötz, A., u. O. Sevin, zur Kenntniss mehrgliedriger heterocyklischer Verbindungen **64**, 518.
Kötz, A., u. P. Spiess, über die Bildung von Kohlenstoffringen **64**, 394.
Kohner, E., Einwirkung von Formaldehyd u. nascirender Blausäure auf Anthranilsäure **63**, 392.
Kondakow, J., über das anormale Verhalten der Poly-Haloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge **63**, 113; ein bemerkenswerther Fall von Polymerisation des Diisopropenyls (Dimethyl-2,3-Butadien-1,3) **64**, 109.
Kondakow, J., u. N. Bachtschiew, über das ätherische Oel der Buccoblätter u. über den Bau der Bestandtheile desselben **63**, 49.
Krassusky, K., zur Frage über die Structur des Isobutylenchlorhydrins **64**, 387.
Kufferath, A., über Pyrazolon-(3)essigsäure **64**, 334.
Kunz-Krause, H., zur Frage der spontanen Umwandlung des Atropin-Hesse in i-Scopolamin-Schmidt **64**, 569.

Lax, W., über Abkömmlinge des Phenylhydrazoncyanessigsäureäthylesters **63**, 1.
Lummerzheim, M., s. B. Rassow u. M. Lummerzheim.

Mehner, H., über Abkömmlinge der Anthranilsäure **63**, 241; zur Kenntniss der Ester der Anthranilsäure **64**, 70.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden **63**, 1; 167; 239; 241; 352; **64**, 70; zur Kenntniss der p-Toluolsulfinsäure **63**, 167.
Michael, A., über die isomeren Isobutylenchlorhydrine u. die Zersetzung der gemischten Aether durch Halogenwasserstoff **64**, 102.
Mosseschwili, S., s. P. Petrenko-Kritschenko u. S. Mosseschwili.
Müller, Jens, s. E. Bamberger u. J. Müller.

Petrenko-Kritschenko, P., u. S. Mosseschwili, über Ketonreactionen des γ-Lutidons **64**, 496.
Pinnow, J., über ein neues Verfahren, farblose Kohlenstoffverbindungen auf Lichtabsorption zu prüfen (Vorl. Mitth.) **63**, 239; wie vermeidet man die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn u. Salzsäure? **63**, 352.
Ponzio, G., über symmetrische α-Diketone der aliphatischen Reihe **63**, 364.

Rassow, B., Studien über Hydrazoverbindungen. I. Die Reductionsprodukte von o- u. p-Nitrobiphenyl u. die Produkte der Umlagerung der Hydrazobiphenyle **63**, 444; II. Ueber die Einwirkung von Hydrazobenzolen auf Aldehyde **64**, 129.
Rassow, B., u. M. Lummerzheim, über die Produkte der Einwirkung des Benzaldehyds u. aliphatischer Aldehyde auf Hydrazobenzol **64**, 136.
Rübel, E. A., s. R. Gnehm u. E. A. Rübel.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. S. zu Kasan **64**, 546, 555.
Schall, C., über Carbodiphenylimid **64**, 261.
Scheutz, Th., s. R. Gnehm u. Th. Scheutz.
Schwarz, B., s. K. Elbs u. B. Schwarz.
Sevin, O., s. A. Kötz u. O. Sevin.
Spiess, P., s. A. Kötz u. P. Spiess.

Talieff, C., über die Allylmethylbutylcarbinole mit normalem u. secundärem Butylradical **64**, 555.
Tiesenholt, W. von, über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride **63**, 30.
Troeger, J., über Amidolophine **64**, 530.

Vaubel, W., zur Kenntniss des Jodes u. der Farbe der Jodlösungen **63**, 381.

Wagner jun., G., über Allylmethylisopropylcarbinol **64**, 349.
Walther, J., Erklärung **63**, 496.
Wróblewski, A., über den Buchner'schen Hefepresssaft **64**, 1.

Zeitschel, O., s. A. Hesse u. O. Zeitschel.
Zincke, Th., über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate des p-Kresols **63**, 183.

Sachregister.

Acetondiessigsäure $C_7H_{10}O_5$.
Acetylamidrazon $C_9H_{11}ON_3$.
Aethantetracarbonsäureester $C_{15}H_{22}O_8$.
Aether, über die Zersetzung der gemischten Ae. durch Halogenwasserstoff (A. Michael) **64**, 102.
Aetherisches Oel s. Buccoblätter u. Orangenblüthenöl I.
Aethylamin C_2H_7N.
Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$.
Akridin $C_{13}H_9N$.
Akridon $C_{13}H_9ON$.
Aldehyde, über die Einwirkung von Hydrazobenzolen auf A. (B. Rassow) **64**, 129, 136; über die Einwirkung von Diazobenzol auf einige aliphatische A. (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 199.
Alkalicarbonate, über die Einwirkung der höheren aliphatischen Säuren auf neutrale A. (J. Klimont) **64**, 493.
Alkaloïde s. Chinaalkaloide, Hyoscin, Atroscin u. Mandragorawurzel.
Allylmethylphenylcarbinol $C_{11}H_{14}O$.
Allylmethylisopropylcarbinol $C_8H_{16}O$.
Allylmethylbutylcarbinol $C_9H_{18}O$.
Aluminium, über die Darstellung von Chlor-, Brom- u. Jod-A. (G. Gustavson) **63**, 110.
Amidobenzolsulfosäuren, über alkylirte A. u. Metamidophenole (R. Gnehm u. Th. Scheutz) **63**, 405.
o-Amidobenzoylameisensäureäthylester $C_{10}H_{11}O_3N$.
Amidolophine s. Lophin.
Amidophenole C_6H_7ON.
Analyse s. Nitrogruppe.
Anilin, über das Sulfiren der Monoalkyl-A.e (R. Gnehm u. Th. Scheutz) **63**, 410. — S. a. Thiotolylanilin u. Nitranilin.
Anthranilidoacetonitril $C_9H_8O_2N_2$.
Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
Apparat zur Bestimmung des Diazostickstoffs in Diazoaminokörpern (H. Mehner) **63**, 304; A. zur Aetherextraction (A. Wróblewski) **64**, 53.
Asparaginsäure $C_4H_7O_4N$.
Atroscin, über Hyoscin u. A. (O. Hesse) **64**, 353, 370; Salze des A.s 373; Acetyl-A. 374; Methyl- u. Aethylverbindungen des A.s 375, 377; Ueberführung des Hyoscins in A. 378; Spaltbase des A.s 383; Wirkung u. Anwendung des A.s 384. Erwiderung auf diese Abhandlung (J. Gadamer) 566; zur Frage der spontanen Umwandlung des A.-Hesse in i-Scopolamin-Schmidt (H. Kunz-Krause) 569.
Azide s. Hydrazide.
Azobenzol s. Tetranitroazobenzol.
Azoderivate, über einige A. des m-Nitro-p-toluidins (K. Elbs u. B. Schwarz) **63**, 562.

Benzaldehyd s. Aldehyde.
Benzanilid-2'-carbonsäuremethylester $C_{15}H_{13}O_3N$.
Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.
Benzilam s. Benzil.
Benzimidazole s. Phenoxacetamidine.
Benzoxazol C_7H_5ON.
Benzylazid $C_7H_7N_3$.
Benzylcarbaminsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_2N$.
Berichtigungen **63**, 576.
Biphenyl $C_{12}H_{10}$.
Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$.
Bryopogonsäure (O. Hesse) **63**, 529; Iso-B. 531.
Buccoblätter, über das ätherische Oel der B. u. über den Bau der Bestandtheile desselben (J. Kondakow u. N. Bachtschiew) 2. Abhandl. **63**, 49.
i-Butylamin $C_4H_{11}N$.

Carbodiimide, zur Hydrirung von C.n (C. Schall) **64**, 267.
Carbodiphenylimid $C_{13}H_{10}N_2$.
Carbostyril C_9H_7ON.

Chinaalkaloide, über Perbromide von Ch.n (A. Christensen) **63**, 313.
Chinolin C_9H_7N.
Chinolone, über Nitrochinolone u. Nitrocarbostyrile (H. Decker) **64**, 85; Darstellung der p-Nitroalkyl-Ch. 86; Darstellung der m-Nitroalkyl-Ch. 87; Darstellung von Alkyl-Ch.n aus Nitro-α-Bromchinolinen 90; Nitrirung von n-Methyl-Ch. 95; Nitrirung des n-Aethyl-Ch.s 96; zur Theorie der Nitrirung der Ch. 97; Nitrirung der m-Nitroalkyl-Ch. 98.
Chinonimidfarbstoffe, Ch. aus p-Tolyl-α-naphtylamin (R. Gnehm u. E. A. Rübel) **64**, 512.
m-Chlorbenzhydrazid $C_7H_7ON_2Cl$.
m-Chlorbenzoësäure $C_7H_5O_2Cl$.
Chlorhydrine s. Isobutylenchlorhydrin.
m-Chlorphenylcarbaminsäureäthylester $C_9H_{10}O_2NCl$.
Chlorsaure Salze, zur Kenntniss des Ueberganges der unterchlorigsauren Salze in chl. S. (F. Foerster) **63**, 141.
Cyanphenylhydrazin $C_{14}H_{16}N_6$.

Denitrification, über die im Boden vorkommende D. (A. Wróblewski) **64**, 17 ff.
Diamid, Derivate des D.s mit geschlossener Atomgruppirung (Th. Curtius). 3. Abhandlung: Ueber Pyrazolon(3)essigsäure (A Kufferath) **64**, 334.
Diamidrazon $C_{14}H_{16}N_6$.
p-Diamino-o-Azoxytoluol $C_{14}H_{16}ON_4$.
p-Diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäuredimethylester $C_{17}H_{18}O_4N_2$.
Diazoaminobenzol-o-carbonsäure $C_{13}H_{11}O_2N_3$.
Diazobenzol $C_6H_6ON_2$.
Diazostickstoff, Apparat zur Bestimmung des D.s in Diazoaminokörpern (H. Mehner) **63**, 304.
Dicarbobase, über Wessel's D. u. ihre Spaltungsprodukte (C. Schall) **64**, 268.
Diformazyl $C_{26}H_{22}N_8$.
Diformhydrazoïn $C_{26}H_{24}N_4$.
Diisopropenyl C_6H_{10}.
α-Diketone, über symmetrische α-D. der aliphatischen Reihe (G. Ponzio) **63**, 364; Dipropionyl 366; Dibutyryl 367; Diisobutyryl 368; Diisovaleryl 368.
Diosphenol, D. aus Buccoblättern (J. Kondakow u. N. Bachtschiew) **63**, 58; Reduction des D.s 60; Oxydation 75.
Dioxyweinsäureosazon $C_{16}H_{14}O_4N_4$.
Diphenyläthylidendiamindicarbonsäuredimethylester $C_{18}H_{20}O_4N_2$.
Diphenyldihydrazondicycanessigsäureäthylester $C_{32}H_{30}O_4N_6$.
Diphenylhydrazimethylen $C_{13}H_{12}N_2$.
Dissociation, die chemische D. des Kupfersulfates unter dem Einflusse von Wasser u. Temperatur (C. Hensgen) **63**, 554.
Ditolyldihydrazondicyanessigsäureäthylester $C_{24}H_{24}O_4N_6$.

Elektrolyse s. Reduction.
Elektrolyte s. Dissociation.
Enzyme, über E. im Hefepresssafte (A. Wróblewskyi) **64**, 49.
Evernursäure (O. Hesse) **63**, 534.

Fermentation, über die F. ohne Hefezellen (A. Wróblewski) **64**, 2.
Fermente, Stellung der Zymase in der Classification der F. (A. Wróblewski) **64**, 25.
Flechten, Beitrag zur Kenntniss der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandtheile (O. Hesse). 6. Mittheilung **63**, 522.
Formalin, über den Einfluss des F.s auf die Zymase (A. Wróblewski) **64**, 17.
Formazylglyoxalsäure $C_{15}H_{12}O_3N_4$.
Formazylmethylketon $C_{15}H_{14}ON_4$.

Gallamid $C_7H_7O_4N$.
Gallaminblau, Farbstoffderivate des G.s (R. Gnehm u. A. W. E. Gansser) **63**, 90.
Gallussäure $C_7H_6O_5$.
Gärung s. Hefepresssaft.
Glyoxalsäure s. Formazyl-G.

Haloïdverbindungen, über das anormale Verhalten der Poly-H. zu alkoholischer Kalilauge (J. Kondakow). 3. Abhandl. **63**, 113; Nachschrift 136; Erklärung hierzu (J. Walther) **63**, 496.
Harnstoff CH_4ON_2.

Hefepresssaft, über den Buchner'schen H. (A. Wróblewski) 64, 1; Verzeichniss von Arbeiten u. Aufsätzen über den H. 68.
Heptylhydrazin $C_7H_{18}N_2$.
Heterocyclische Verbindungen, zur Kenntniss mehrgliedriger h. V. (A. Kötz u. O. Sevin) 64, 518. S. a. Kohlenstoffringe.
Hexylhydrazin $C_6H_{16}N_2$.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius). 20. Abhandlung: Das Hydrazid u. Azid der Phenylpropionsäure (H. Jordan) 64, 297; 21. Abh.: Das H. u. Azid der Phenylessigsäure (E. Boetzelen) 314; 22. Abh.: Das H. der m-Chlorbenzoësäure (H. Foerster) 324; 23. Abh.: Das H. u. Azid der Propionsäure u. der Isovaleriansäure (H. Hille) 401; 24. Abh.: Das H. u. Azid der Palmitinsäure (F. H. Dellschaft) 419; H. der Pyrazolonessigsäure (A. Kufferath) 64, 343; Azid der (4)Isonitrosopyrazolonessigsäure 347.
Hydrazine, über eine neue Darstellungsmethode der fetten und cyklischen H. (N. Kijner) 64, 113; die Oxydation der fetten u. cyklischen H. in alkalischer Lösung 126.
Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$.
Hydrazoverbindungen, Studien über H. (H. Rassow). I. Die Reductionsprodukte von o- u. p-Nitrobiphenyl u. die Produkte der Umlagerung der Hydrazobiphenyle 63, 444. — II. Ueber die Einwirkung von Hydrazobenzolen auf Aldehyde 64, 129.
Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$.
Hydroxylamin, Derivate des H.s aus Nitroparaffinen mit Zinkalkylen (J. Bewad) 63, 193; β-Aethylbutyl (sec.)-H. 202; β-Aethylamyl (sec.)-H. 209; β-Aethylpropyl-H. 212: β-Aethylheptyl (sec.)-H. 215; β-Aethylamyl(tert.)-H. 223; β-Propylamyl (sec.)-H. 228; β-Propylhexyl (sec.)-H. 231; β-Propylhexyl (tert.)-H. 236; β-Heptyl (tert.)-H. 237; über den Einfluss des H.s auf die Zymase (A. Wróblewski) 64, 17.
Hyoscin, über H. u. Atroscin (O. Hesse) 64, 353; Salze des H.s 359; Acetyl-H. 365; Methyl- u. Aethylverbindungen des H.s 366, 369; Ueberführung des H.s in Atroscin 378; Spaltbase des H.s 383; Wirkung u. Anwendung des H.s 384; Erwiderung auf diese Abhandlung (J. Gadamer) 566. H. s. a. Mandragorawurzel.
Hypochlorite s. unterchlorige Säure.

Indigo, Studien zur Ueberführung von Anthranilsäurederivaten in I. (H. Erdmann) 63, 385; Reduction des I.s in einem wasserfreien Medium (A. Binz) 63, 497; Bemerkungen zur Richtigstellung der Ausführungen des Herrn Binz (F. Haber) 64, 289.
Invertin, über das I. (A. Wróblewski) 64, 25.
Isobutylenchlorhydrin C_4H_9OCl.

Jod, zur Kenntniss des J.s u. der Farbe der J.-Lösungen (W. Vaubel) 63, 381.

Kanarin, über K. u. Pseudoschwefelcyan (A. Goldberg) 63, 41, 465; 64, 166, 439.
Katalyse s. Materie.
Ketone, über die Einwirkung von Diazobenzol auf einige K. (E. Bamberger u. J. Müller) 64, 199.
Ketonreactionen, über K. des γ-Lutidons (P. Petrenko-Kritschenko u. S. Mosseschwili) 65, 496.
Kohlenstoffringe, über die Bildung von K. (A. Kötz u. P. Spiess). Vorläufige Mittheil.) 64, 394. S. a. Heterocyklische Vebindungen.
Kohlenstoffverbindungen, über ein neues Verfahren, farblose K. auf Lichtabsorption zu prüfen (J. Pinnow) 63, 239.
Kohlenwasserstoffe, Oxydation von fetten u. cyklischen Hydrazinen zu gesättigten K. (N. Kijner) 64, 126.
p-Kresol C_7H_8O.
Kupfersulfat s. Dissociation.

Lactamid $C_3H_7O_2N$.
Lebensprocess s. Materie.
Levulinsäure $C_5H_8O_3$.
Lichtabsorption, über ein neues Verfahren, farblose Kohlenstoff-

verbindungen auf L. zu prüfen (J. Pinnow) **63**, 239.
Lobarsäure (O. Hesse) **64**, 110.
Lophin $C_{21}H_{16}N_2$.
Lutidon C_7H_9ON.

Mandragorawurzel, über die Alkaloide der M. (O. Hesse) **64**, 274.
Mannosan, M. ein Bestandtheil der Hefezellen (A. Wróblewski) **64**, 36.
Materie, über lebende u. unbelebte M. (A. Wróblewski) **64**, 55, 59, 62.
Menthon $C_{10}H_{18}O$.
Menthonmenthylhydrazon $C_{20}H_{38}N_2$.
Menthylamin $C_{10}H_{21}N$.
l-Menthylhydrazin $C_{10}H_{22}N_2$.
Metallchloride, über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf M. (W. von Tiesenholt) **63**, 30.
Metanilsäure $C_6H_7O_3NS$.
Methenbishydrazobenzol $C_{25}H_{24}N_4$.
Methylacetessigsäure $C_5H_8O_3$.
Methylenjodid CH_2J_2.
Methylformazyl $C_{14}H_{14}N_4$.
Monoformhydrazoïn $C_{28}H_{24}N_4$.

Naphtylamin s. p-Tolyl-α-N.
Nitranilin $C_6H_6O_2N_2$.
Nitrocarbostyrile s. Carbostyrile.
Nitrochinolin $C_9H_6O_2N_2$.
Nitrochinolone s. Chinolone.
Nitrogruppe, Anwendbarkeit einer quantitativen Bestimmungsmethode der N. auf volumetrischem Wege (P. Altmann) **63**, 370.
Nitrokörper, aromatische, s. Reduction.
Nitroparaffine, über die Einwirkung von Zinkalkylen auf N. (J. Bewad) **63**, 94, 193.
m-Nitro-p-toluidin $C_7H_8O_2N_2$.

Ocellatsäure (O. Hesse) **63**, 551.
Octylhydrazin $C_8H_{20}N_2$.
Orangenblüthenöl, über O. I (A. Hesse u. O. Zeitschel) **64**, 245.
Orbiculatsäure (O. Hesse) **63**, 552.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.
Palmitinsäurehydrazid $C_{16}H_{34}ON_2$.
Palmitylamid $C_{16}H_{33}ON$.
Palmitylanilid $C_{22}H_{37}ON$.
Palmitylazid $C_{16}H_{31}ON_3$.
Pannarsäure (O. Hesse) **63**, 541.
n-Pentadekylamin $C_{15}H_{33}N$.
Phenole s. Amidophenole.
Phenoxacetamidine, über aromatische Ph. (G. Cohn) **63**, 188.
Phenoxacetsäuren, Condensationsprodukte der Ph. mit o-Amidophenol (G. Cohn) **64**, 293.
α-Phentriazyl-Methylketon $C_9H_7ON_3$.
β-Phenyläthylamin $C_8H_{11}N$.
β-Phenyläthylcarbaminsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_2N$.
Phenylazoacetessigsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2$.
Phenylazoformazyl $C_{19}H_{16}N_6$.
Phenylazo-Phenylosotriazolcarbonsäure $C_{15}H_{11}O_2N_5$.
Phenylcarbylamin-o-carbonsäure $C_8H_5O_2N$.
Phenylendiamin $C_6H_8N_2$.
Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$.
Phenylessigsäurehydrazid $C_8H_{10}ON_2$.
Phenylhydrazoncyanessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_2N_3$.
n-Phenylphen-β-triazon $C_{13}H_9ON_3$.
Phenylpropionsäure $C_9H_{10}O_2$.
Phenylpropionsäurehydrazid $C_9H_{12}ON_2$.
Phenylpropionylazid $C_9H_9ON_3$.
Polyhaloïdverbindungen s. Haloïdverbindungen.
Propionsäure $C_3H_6O_2$.
Propionsäurehydrazid $C_3H_8ON_2$.
Propionylazid $C_3H_5ON_3$.
Proteïnstoffe, über die P. des Hefepresssaftes (A. Wróblewski) **64**, 42.
Pseudoschwefelcyan s. Kanarin.
Pyrazolon(3)essigester $C_7H_{10}O_3N_2$.
Pyrazolon(3)essigsäure $C_5H_6O_3N_2$.
Pyrazolon(3)essigsäurehydrazid $C_5H_8O_2N_4$.

Reduction aromatischer Nitrokörper, wie vermeidet man die Bildung chlorhaltiger Basen bei der R. a. N. mit Zinn u. Salzsäure? (Joh. Pinnow) **63**, 352.
Rhodamin, über Aethyl- u. Aethylbenzyl-Rh. (R. Gnehm u. Th. Scheutz) **63**, 425.
Rhodansalze s. Schwefelcyan.
Rubidinsäure (O. Hesse) **63**, 537.

Salpetrigsäureester, über die Einwirkung von Zinkalkylen auf S. (J. Bewad) **63**, 94; 193.
Schwefelcyan, zur Kenntniss des Sch., des sog. Pseudo-Sch.s u. des

aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffes (A. Goldberg) **63**, 465; **64**, 166, 439. S. a. Kanarin.
„Stereocaulsäure" s. Usnetinsäure.
Stickstoffbestimmung s. Diazostickstoff.
Stickstoffhaltige Körper, über den Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung st. K. (A. Jolles) **63**, 516.
Succinamid $C_4H_8O_2N_2$.

Tetramethylammonium, Verhalten des p-toluolsulfinsauren T.s beim Erhitzen (E. von Meyer) **63**, 182.
Tetraphenylhexahydrotetrazin $C_{26}H_{24}N_4$.
Tetranitroazobenzol $C_{12}H_6O_8N_6$.
Tetrazine s. Diformhydrazoin.
Thioakridon s. Akridon.
Thioharnstoff CH_4N_2S.
Thiotolylanilin $C_{13}H_{13}NS$.
Toluchinon $C_7H_6O_2$.
Toluidin C_7H_9N.
Toluol C_7H_8.
p-Toluolsulfinsäure $C_7H_8O_2S$.
Toluylendiamin $C_7H_{10}N_2$.
p-Tolyl-α-naphtylamin $C_{17}H_{15}N$.
n-Tolylphen-β-triazon $C_{14}H_{11}ON_3$.
p-Tolylsulfoncarbinol $C_8H_{10}O_3S$.
p-Tolylsulfonhydroxylamin $C_7H_9O_3NS$.
Triazol $C_2H_3N_3$.
Triazone, Bildung von T.n (H. Mehner) **63**, 285.
Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$.
Tropasäure $C_9H_{10}O_3$.

Umbilicarinsäure (O. Hesse) **63**, 548.
Unterchlorige Säure, über die Einwirkung von u. S. auf Metallchloride (W. von Tiesenholt) **63**, 30; zur Kenntniss des Ueberganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze (F. Foerster) **63**, 141; Einwirkung von freiem Chlor auf Hypochlorite 143; Einwirkung vor unterchloriger Säure auf Hypochlorite 145; auf Alkalichloride 162; Nachschrift 165.
Urethan $C_3H_7O_2N$.
Usnetinsäure (O. Hesse) **64**, 110.
Usnidinsäure (O. Hesse) **63**, 526.
Usninsäure, basische Salze der d-U. (O. Hesse) **63**, 523.

i-Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$.
i-Valeriansäurehydrazid $C_5H_{12}ON_2$.
i-Valerianylazid $C_5H_9ON_3$.

Xylylendisulfid $C_8H_8S_2$.
Xylylensulfhydrat $C_8H_{10}S_2$.
n-m-Xylylphen-β-triazon $C_{15}H_{13}ON_3$.

Zinkalkyle, über die Einwirkung von Z.n auf Salpetrigsäureester u. Nitroparaffine (J. Bewad) **63**, 94; 193.
Zymase, über die Eigenschaften der Z. (A. Wróblewski) **64**, 6.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2J_2 Methylenjodid, Einwirkung von M. auf Aethantetracarbonsäureester (A. Kötz u. P. Spiess) **64**, 399.

— 1 III —

CH_4ON_2 Harnstoff, über den Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper (A. Jolles) **63**, 516; H. aus Lactamid 519; aus Succinamid 520; aus l-Benzoylasparaginsäure 521; symm. Diphenyläthyl-H. (H. Jordan) **64**, 308; Dibenzyl-H. (E. Boetzelen) 320; m-Dichlordiphenyl-H. (H. Foerster) 332; symm. Diäthyl-H. aus Propionylazid (H. Hille) **64**, 410; Di-i-butyl-H. aus i-Valerianylazid 416; symm. Bispentadekyl-H. aus Palmitylazid (F. H. Dellschaft) **64**, 433.

CH_4N_2S Thioharnstoff, Di-biphenyl-Th. aus p-Aminobiphenyl (G. Friebel u. B. Rassow) **63**, 457.

C_2-Gruppe.

$C_2H_3N_3$ Triazol, 1-Phenyl-3-Phenylazo-4-Methyloso-T. (E. Bamberger u. P. de Gruyter) **64**, 227; 1-Phenyl-3-Amido-4-Methyloso-T. 228; Harnstoffderivat 229; 1-Phenyl-3-Oxy-4-Methyloso-T. 229; 1-Phenyl-2-Methyl-4-Acetyl-T. 236; Natriumverbindung des letzteren 236; Oxim u. Phenylhydrazon 237; Carbonsäure 238; 1-Phenyl-2-Methyl-T. 239; Carbonsäure des Phen l-T.s 239.

$C_2H_4Br_2$ Aethylenbromid, Einwirkung von Ae. auf Aethantetracarbonsäureester (A. Kötz u. P. Spiess) **64**, 399.

C_2H_7N Aethylamin, salzsaures Ae. aus Propionylazid (H. Hille) **64**, 410.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, B. u. Diazobenzol (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 203; Phenylhydrazon der B. u. Diazobenzol 213; 223.

Nitrosamin des Phenylhydrazids der B. (E. Bamberger u. P. de Gruyter) 242; Phenylhydrazon des Aethylesters der B. 243.

$C_3H_6O_2$ Propionsäure, das Hydrazid u. Azid der P. (H. Hille) **64**, 401.

$C_3H_6Br_2$ Trimethylenbromid, Einwirkung von Tr. auf Aethantetracarbonsäureester (A. Kötz u. P. Spiess) **64**, 400.

— 3 III —

$C_3H_5ON_3$ Propionylazid (H. Hille) **64**, 408.

$C_3H_7O_2N$ Lactamid, Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung von L. (A. Jolles) **63**, 519.

Urethan, Aethyl-U. aus Propionylazid (H. Hille) **64**, 409; i-Butyl-A. aus i-Valerianylazid 416; Pentadekyläthyl-U. aus Palmitylazid (F. H. Dellschaft) 432.

$C_3H_5ON_3$ Propionsäureazid (H. Hille) **64**, 404; salzsaures P. 405; Benzal-P. 405; o-Oxybenzal-P. 406; Aceton-P. 406; symm. sec. Di-Propionylhydrazin 406.

C_4-Gruppe.

$C_4H_{11}N$ i-Butylamin, salzs. i-B. aus i-Valerianylazid (H. Hille) **64**, 417.

— 4 III —

$C_4H_7O_4N$ Asparaginsäure, Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung von l-Benzoyl-A. (A. Jolles) **63**, 520.

$C_4H_8O_2N_2$ Succinamid, Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung von S. (A. Jolles) **63**, 520.

C_4H_9OCl Isobutylenchlorhydrin, über die isomeren I.e (A. Michael) **64**, 102; zur Frage über die Structur des I.s (K. Krassusky) **64**, 387.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8O_3$ Methylacetessigsäure, M. u. Diazobenzol (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 214; Levulinsäure u. Diazobenzol 215.

$C_5H_{10}O_2$ i-Valeriansäure, das Hydrazid u. Azid der i-V. (H. Hille) **64**, 401, 410.

— 5 III —

$C_5H_6O_3N_2$ Pyrazolon(3)essigsäure, über P. (A. Kufferath) **64**, 334; Ester der P. 338; Hydrazid d. P. 343; Azid der (4)Isonitroso-P. 347; Ueberführung des letzteren in das Anilid 348.

$C_5H_8O_2N_4$ Pyrazolon(3)essigsäurehydrazid (A. Kufferath) **64**, 343; Benzal-P. 345; o-Oxybenzal-P. 346; m-Nitrobenzal-P. 346; Cinnamyliden-P. 347; salzsaures P. 347.

$C_5H_9ON_3$ i-Valerianylazid (H. Hille) **64**, 415.

$C_5H_{12}ON_2$ i-Valeriansäurehydrazid (H. Hille) **64**, 411; salzsaures i-V. 412; Benzal-i-V. 413; o-Oxybenzal-i-V. 413; Aceton-i-V. 414; symm. sec. Di-i-V. 414.

C_6-Gruppe.

C_6H_{10} Diisopropenyl(Dimethyl-2,3-Butadien-1,3), ein bemerkenswerther Fall von Polymerisation des D.s (J. Kondakow) **64**, 109.

— 6 II —

C_6H_7N Anilin, über das Sulfiren der Monoalkyl-A.e (R. Gnehm u. Th. Scheutz) **63**, 410; über die Nitrirung des Aethylbenzyl-A.s 426.

$C_6H_8N_2$ Phenylendiamin, Verbindungen des Aethoxy-Ph.s mit Phenoxacetsäuren (G. Cohn) **63**, 188.

$C_6H_{10}O_2$ Dipropionyl (G. Ponzio) **63**, 366.

$C_6H_{16}N_2$ Hexylhydrazin, neue Darstellungsweise von H. (N. Kijner) **64**, 115; 1-Methylcyclohexyl-3-hydrazin 119.

— 6 III —

$C_6H_6ON_2$ Diazobenzol, über die Einwirkung von D. auf einige aliphatische Aldehyde und Ketone (E. Bamberger u. J. Müller) 64, 199; Acetaldehyd u. D. 199; Brenztraubensäure u. D. 203; Brenztraubensäurephenylhydrazon u. D. 213; Methylacetessigsäure u. D. 214; Dioxyweinsäureosazon u. D. 219; Hydrochelidonsäure (Acetondiessigsäure) u. D. 220; Phenylazoacetessigsäure u. D. (E. Bamberger u. P. de Gruyter) 64, 223; Brenztraubenaldehydphenylhydrazon u. D. 223.

$C_6H_6O_2N_2$ Nitranilin, Bildung von ana-Nitrochinolin aus m-N. (H. Decker) 63, 573.

C_6H_7ON Amidophenol, über alkylirte m-A.e (R. Gnehm u. Th. Scheutz) 63, 422; Monomethyl-m-A. 422; Monoäthyl-m-A. 423; Aethylbenzyl-m-A. 423; Phtaleïn des Monoäthyl-m-A. 424; Phtaleïn des Aethylbenzyl-m-A 425; Condensationsprodukte der Phenoxacetsäuren mit o-A. (G. Cohn) 64, 293.

$C_6H_7O_3NS$ Metanilsäure (m-Amidobenzolsulfosäure), über Alkylirung der M. (R. Gnehm u. Th. Scheutz) 63, 406; Acetyl-M. 407; Salze der letzteren 408; Monomethyl-M. 411; Salze der letzteren 412; Monoäthyl-M. 414; über Alkylbenzyl-M. u. deren Salze 418; Ueberführung der alkylirten M.n in die entsprechenden Metamidophenole 422.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, p-Diamino-o-Azoxy-T. (K. Elbs u. B. Schwarz) 63, 563; p-Diamino-o-Azo-T. 564; Diaminooxyazo-T. 566; p-Diamino-o-Hydrazo-T. 567.

— 7 II —

$C_7H_6O_2$ Toluchinon, Nitrohalogenderivate des p-T.s (Th. Zincke) 63, 186.

$C_7H_6O_5$ Gallussäure, Einwirkung von Derivaten der G. auf Amidophenoläther (R. Gnehm u. E. Gansser) 63, 77; auf aromatische Amine u. Amidophenole 80.

$C_7H_7N_3$ Benzylazid, über B. (Th. Curtius u. A. Darapsky) 63, 428; Darstellung aus Benzylhydrazin 431; aus Stickstoffsilber u. Benzyljodid 433; Verhalten gegen Wasser 433; gegen Alkohol und gegen alkoholisches Kali 434; gegen Bleinitratlösung 435; gegen Schwefelsäure 436; gegen Salzsäure 442.

C_7H_8O p-Kresol, über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate des p-K. (Th. Zincke). Berichtigung 63, 183.

C_7H_9N Toluidin, über einige Azoderivate des m-Nitro-p-T.s (K. Elbs u. B. Schwarz) 63, 562.

$C_7H_{10}O_5$ Hydrochelidonsäure (Acetondiessigsäure) u. Diazobenzol (E. Bamberger u. J. Müller) 64, 220,

$C_7H_{10}N_2$ Toluylendiamin, Verbindungen des T.s mit Phenoxacetsäuren (G. Cohn) 63, 192.

$C_7H_{16}N_2$ Heptylhydrazin, neue Darstellungsweise von H. (N. Kijner) 64, 116.

— 7 III —

C_7H_5ON Benzoxazol, μ-Phenoxymethyl-B. (G. Cohn) 64, 294; μ-p-Kresoxymethyl-B. 294; μ-Thymoxymethyl-B. 295; Carvacrol-

oxymethyl-B. 295; Guajakoxymethyl-B. 295; Eugenoxymethyl-B. 296; Naphtoxacet-B.e 296.

$C_7H_5O_2Cl$ m-Chlorbenzoësäure, das Hydrazid der m-Chl. (H. Foerster) 64, 324; Azid der m-Chl. 331.

$C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, über Abkömmlinge der A. (H. Mehner) 63, 241; Formaldehyd u. A. 243; Formaldehyd u. Methylester der A. 244; Acetaldehyd u. Methylester der A. 258; benzoylirter Methylester der A. 260; Diazoaminoverbindungen der A. 263 ff.; Toluidide der A. 283, 284; m-Xylidid der A. 285; Einw. von o-Nitranilin auf diazotirten A.-Methylester 287; Studien zur Ueberführung von Derivaten der A. in Indigo (H. Erdmann) 385; Methylester der Methylen-A. 387; Einwirkung von Formaldehyd und nascirender Blausäure auf A. (E. Kohner) 392; über die Einw. von Formaldehyd auf den Methylester der A. (H. Erdmann) 63, 569; zur Kenntniss der Ester der A. (H. Mehner) 64, 70; Aethylester der Formyl-A. 72; 77; Methylester der Formyl-A. 80, 82; Aethylester der Acetyl-A. 83; Aethylester der Benzoyl-A. 84; Methylester der Benzoyl-A. 85.

$C_7H_7O_4N$ Gallamid, über Gallaminsäurederivate (R. Gnehm u. A. W. E. Gansser) 63, 77; Phenoläther 77; Naphtylderivat 81; Bromderivate 83; Acetylirung der Gallaminsäurederivate 86; Einwirkung von Formaldehyd auf G. u. einige seiner Derivate 88; Methylendi-G. 89.

$C_7H_8O_2N_2$ m-Nitro-p-toluidin, über einige Azoderivate des m-N. (K. Elbs u. B. Schwarz) 63, 562.

$C_7H_8O_2S$ p-Toluolsulfinsäure, zur Kenntniss der p-T. (E. von Meyer) 63, 167; Einwirk. von Formaldehyd auf p-T. 168; Einw. von salpetriger Säure auf p-T. 178; Verhalten des Anilinsalzes der p-T. beim Erhitzen 178; Verhalten des Tetramethylammoniumsalzes der p-T. beim Erhitzen 182.

C_7H_9ON Lutidon, über Ketonreactionen des γ-L.s (P. Petrenko-Kritschenko u. S. Mosseschwili) 64, 496.

$C_7H_{10}O_3N_2$ Pyrazolon(3)essigester (A. Kufferath) 64, 338; (1)Acetyl-P. 339; (4)Isonitroso-P. 340; Silbersalz der letzteren 341; (4)Aethoxim-P. 342; P-Azotoluol 342.

— 7 IV —

$C_7H_7ON_2Cl$ m-Chlorbenzhydrazid (H. Foerster) 64, 326; salzsaures m-Ch. 327; Benzal-m-Chl. 328; m-Nitrobenzal-m-Chl. 328; Cinnamyliden-m-Chl. 328; Aceton-m-Chl. 329; symm. sec. m-Chl. 329.

$C_7H_9O_3NS$ p-Tolylsulfonhydroxylamin (E. von Meyer) 63, 176; Di-p-T. 173.

C_8-Gruppe.

$C_8H_8O_2$ Phenylessigsäure, das Hydrazid der Ph. (E. Boetzelen) 64, 314, 316; Azid der Ph. 319; salzs. Benzylamin aus dem Azid 321; Einw. von Brom auf das Azid 322.

$C_8H_8S_2$ Xylylendisulfid (A. Kötz u. O. Sevin) 64, 526.

$C_8H_{10}S_2$ Xylylensulfhydrat, Condensation von o-X. mit Methylenjodid (A. Kötz u. O. Sevin) 64, 526; Condens. von m-X. mit Methylenjodid 527; von p-X. mit Methylenjodid 528; von p-X. mit Aethylenbromid 528; von p-X. mit Trimethylenbromid 528; von p-X. mit p-Xylylenbromid 529.

$C_8H_{11}N$ β-Phenyläthylamin, salzsaures β-Ph. (W. Jordan) **64**, 308; bromwasserstoffsaures β-Ph. 310; Doppelsalze des β-Ph.s 311.

$C_8H_{14}O_2$ Dibutyryl (G. Ponzio) **63**, 367; Diisobutyryl 368.

$C_8H_{16}O$ Allylmethylisopropylcarbinol (G. Wagner jun.) **64**, 349.

$C_8H_{20}N_2$ Octylhydrazin, neue Darstellungsweise von O. (N. Kijner) **64**, 117.

— 8 III —

$C_8H_5O_2N$ Phenylcarbylamin-o-carbonsäure, Aethylester der Ph. (H. Mehner) **64**, 78; Methylester der Ph. 82.

$C_8H_{10}ON_2$ Phenylessigsäurehydrazid (E. Boetzelen) **64**, 316; salzsaures Ph. 316; Formal-Ph. 317; Benzal-Ph. 317; o-Oxybenzal-Ph. 318; Acetessigester-Ph. 318; symm. sec. Ph. 318.

$C_8N_{10}O_3S$ p-Tolylsulfoncarbinol (E. von Meyer) **63**, 168.

C_9-Gruppe.

C_9H_7N Chinolin, Darstellung von Alkylchinolonen aus Nitro-α-Brom-Ch.n (H. Decker) **64**, 90; Nitrirung von Ch.-Alkyliumsalzen 94.

$C_9H_{10}O_2$ Phenylpropionsäure, das Hydrazid u. Azid der Ph. (H. Jordan) **64**, 297.

$C_9H_{10}O_3$ Tropasäure, über Acetyl-T. (O. Hesse) **64**, 286.

$C_9H_{18}O$ Allylmethylbutylcarbinol mit normalem Butylradical (C. Talieff) **64**, 555; mit secundärem Butylradical 558; Oxydation der Alkohole mit Kaliumpermanganat 561.

— 9 III —

$C_9H_6O_2N_2$ Nitrochinolin, Bildung von ana-N. aus m-Nitranilin (H. Decker) **63**, 573.

C_9H_7ON Carbostyril, über Nitro-C. (H. Decker) **64**, 85; Stellungsnachweis im sog. (γ)-Nitro-C. 89; Darstellung des m-Nitro-C.s 99; Constitution der (α)- u. (β)-Nitro-C.e 100.

$C_9H_7ON_3$ α-Phentriazyl-Methylketon (E. Bamberger u. P. de Gruyter) **64**, 231; Phenylhydrazon des α-Ph.s 233.

$C_9H_8O_2N_2$ Anthranilidoacetonitril (E. Kohner) **63**, 392; Salze 394; Verseifung der Cyangruppe 395; Esterificirung 397; Acetylirung des Methylesters 400; Nitrosoprodukt 402; Bromirung des A. 403; Bromirung des Methylesters des A. 404; Indigo aus dem Methylester des Acet-A. (H. Erdmann) 390.

$C_9H_9ON_3$ Phenylpropionylazid (H. Jordan) **64**, 305; Einw. von Brom auf Ph. 311.

$C_9H_{11}ON_3$ Acetylamidrazon (E. Bamberger u. P. de Gruyter) **64**, 234; Acetyl-A. 235; Phenylhydrazon des A.s 239; A. u. verdünnte Schwefelsäure 241; A. u. salpetrige Säure 242.

$C_9H_{12}ON_2$ Phenylpropionsäurehydrazid (H. Jordan) **64**, 300; Salzsaures Ph. 301; Benzal-Ph. 302; o-Oxybenzal-Ph. 302; Acetessigester-Ph. 303; Aceton-Ph. 304; symm. sec. Ph. 304.

— 9 IV —

$C_9H_{10}O_2NCl$ m-Chlorphenylcarbaminsäureäthylester (H. Foerster) **64**, 332.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Kohlenwasserstoff aus dem ätherischen Oel der Buccoblätter (J. Kondakow u. N. Bachtschiew) **63**, 51.

— 10 II —

$C_{10}H_{18}O$ Menthon aus dem ätherischen Oel der Buccoblätter (J. Kondakow u. N. Bachtschiew) **63**, 54.

$C_{10}H_{18}O_2$ Diisovaleryl (G. Ponzio) **63**, 368.

$C_{10}H_{21}N$ Menthylamin, über die Einwirkung von Silberoxyd auf r-Brom-M. (N. Kijner) **64**, 125.

$C_{10}H_{22}N_2$ l-Menthylhydrazin (N. Kijner) **64**, 120.

— 10 III —

$C_{10}H_{10}O_3N_2$ Phenylazoacetessigsäure u. Diazobenzol (E. Bamberger u. u. P. de Gruyter) **64**, 223.

$C_{10}H_{11}O_3N$ o-Amidobenzoylameisensäureäthylester (H. Erdmann) **63**, 386.

$C_{10}H_{13}C_2N$ Benzylcarbaminsäureäthylester (E. Boetzelen) **64**, 320.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{14}O$ Allylmethylphenylcarbinol (A. Arbusoff) **64**, 546; Oxydation des Alkohols zu dem zugehörigen Glycerin 551; Essigsäureester des Glycerins 552; Oxydation des Alkohols zu β-Methylphenyläthylenmilchsäure 553.

— 11 III —

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ Phenylhydrazoncyanessigsäureäthylester, über Abkömmlinge des Ph.s (W. Lax) **63**, 1; p-Methoxy-Ph. 2; Salze des letzteren 4; o-Methoxy-Ph. 5; p-Aethoxy-Ph. 10; Methylcarboxyl-Ph. 11; Diazodi-Ph. 14; Naphtolazodi-Ph. 14; Diphenyldihydrazondicyanessigester 15; Ditolyldihydrazondicyanessigester 19; p-Oxycarboxy-Ph. 22; p-Nitro-Ph. 24.

$C_{11}H_{15}ON$ β-Phenyläthylcarbaminsäureäthylester (H. Jordan) **64**, 306.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}$ Biphenyl, die Reductionsprodukte von o- u. p-Nitro-B. u. die Produkte der Umlagerung der Hydrazo-B.e (G. Friebel u. B. Rassow) **63**, 444; Darstellung von p- u. o-Nitro-B. 447; Darstellung des p-Hydrazo-B. 449; Verhalten des letzteren gegen conc. Salzsäure 451; p-Amino-B. u. Salze desselben 452; Darstellung des p-Phenols 435; Benzoat des p-Oxy-B.s 455; Acetylverbindungen des p-Amino-B.s 455; Ueberführung des p-Amino-B.s in Di-biphenylharnstoff 457. Darstellung des o-Azoxy-B.s 458; Reduction des letzteren zu o-Hydrazo-B. 459; Verhalten des letzteren gegen Salzsäure u. Bildung einer dem o-Hydrazo-B. isomeren Base, m-Diphenylbenzidin 460; Diacetylderivate des letzteren 462; Oxydation des o-Hydrazo-B.s zu Azo-B. 464.

— 12 II —

$C_{12}H_{12}N_2$ Hydrazobenzol, über die Einwirkung von H.n auf Aldehyde (B. Rassow) **64**, 129; die Produkte der Einwirkung von Formaldehyd auf H. (B. Rassow u. M. Lummerzheim) 136; Einw. von Acetaldehyd auf H. 151; Versuche, H. mit Benzaldehyd zu condensiren 163.

— 12 III —

$C_{12}H_6O_8N_6$ Tetranitroazobenzol (B. Rassow u. M. Lummerzheim) **64**, 142.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_9N$ Akridin, zur Kenntniss der Chemie des A.s (A. Edinger u. W. Arnold) **64**, 182; Einwirkung von Chlorschwefel auf A. 192; Einwirk. des Schwefels auf A. 196; Mesochlor-A. aus Thio-A. 471; Mesobrom-A. 472; Mesojod-A. 474.

$C_{13}H_{10}N_2$ Carbodiphenylimid, über C. (C. Schall) **64**, 261; Einwirk. von Fettsäuren auf C. 261; colloïdales C. 264.

$C_{13}H_{12}N_2$ Diphenylhydrazimethylen, 6-Methyl-1,2-D. (B. Rassow u. L. Lummerzheim) **64**, 155; 3-α-Aethopropyl-1,2-D. 159; 3-α-Oxypropyl-1,2-D. 162; 3-α-Methopropyl-1,2-D. 163.

— 13 III —

$C_{13}H_9ON$ Akridon, ms-Thio-A (A. Edinger u. W. Arnold) **64**, 196; die Ester des Thio-A.s resp. Akridols 477; Verhalten von Thio-A. gegen Jodmethyl bei höheren Temperaturen 484; Darstellung des Thio-A.s aus A. mittelst Schwefel u. Phosphor 487; Oxydation von Thio-A. zu A. 487; Tetranitro-A. 488; Verhalten von Thio-A. gegen verdünnte Salpetersäure 489.

$C_{13}H_9ON_3$ n-Phenylphen-β-triazon (H. Mehner) **63**, 267; Nitroderivate 289. S. a. **64**, 75.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Diazoaminobenzol-o-carbonsäure (H. Mehner) **63**, 272; Methylester der D. 263; Homologe u. Substitutionsprodukte des letzteren u. deren Derivate 276; Homologe u. Substitutionsprodukte der D. 295. — Aethylester der D. **64**, 74; Methylester der D. 79.

$C_{13}H_{13}NS$ p-Thiotolylanilin (E. von Meyer) **63**, 180, 181.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, Einwirkung von Nitrobenzaldehyden auf B. bei Gegenwart von Ammoniak (J. Troeger) **64**, 532, 540, 544.

$C_{14}H_{14}N_4$ Methylformazyl (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 213.

$C_{14}H_{16}N_6$ Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin), Reduction des Diformazyls zum D. (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 218.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}ON_3$ n-Tolylphen-β-triazon, o-, p- u. m-T. (H. Mehner) **63**, 280, 281.

$C_{14}H_{16}ON_4$ p-Diamino-o-Azoxytoluol (K. Elbs u. B. Schwarz) **63**, 563.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{22}O_8$ Aethantetracarbonsäureester, Einwirk. von Methylenjodid auf A. (A. Kötz u. P. Spiess) **64**, 399; Einwirk. von Aethylenbromid auf A. 399; Einw. von Trimethylenbromid auf A. 400.

$C_{15}H_{33}N$ n-Pentadekylamin, P. aus Palmitylazid (F. H. Dellschaft) **64**, 435; Salze des n-P.s 436.

— 15 III —

$C_{15}H_{11}O_2N_5$ Phenylazo-Phenylosotriazolcarbonsäure (E. Bamberger u. u. J. Müller) **64**, 211.

$C_{10}H_{12}O_3N_4$ Formazylglyoxalsäure (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 204; Salze der F. 205; Methylester 206; Aethylester 207; Iso-F. 208; das Phenylhydrazon der F. u. seine cyclischen Umwandlungsprodukte 209; Ueberführung der F. in Phenylazoformazyl 212.

$C_{15}H_{13}O_3N$ Benzanilid-2'-carbonsäuremethylester (H. Mehner) **63**, 260.

$C_{15}H_{14}ON_4$ Formazylmethylketon (E. Bamberger u. P. de Gruyter) **64**, 222; Darstellung 223; Umwandlung von F. in Phenylazoformazyl 224; Metallsalze des F.s 225; Acetyl-F. 225; Einwirk. von Phenylhydrazin auf F. 226; Einwirk. von Salzsäure auf F. 231; Einwirk. von Schwefelammonium auf F. 233.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{32}O_2$ Palmitinsäure, das Hydrazid u. Azid der P. (F. H. Dellschaft) **64**, 419; Aethylester der P. 422.

— 16 III —

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Indigotin, Studien zur Ueberführung von Anthranilsäurederivaten in I. (H. Erdmann) **63**, 385; Reduction des I.s in einem wasserfreien Medium (A. Binz) **63**, 497.

$C_{16}H_{14}O_4N_4$ Dioxyweinsäureosazon, D. u. Diazobenzol (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 219.

$C_{16}H_{31}ON_3$ Palmitylazid (F. H. Dellschaft) **64**, 430.

$C_{16}H_{33}ON$ Palmitylamid, P. aus Palmitylazid (F. H. Dellschaft) **64**, 435.

$C_{16}H_{34}ON_2$ Palmitinsäurehydrazid (F. H. Dellschaft) **64**, 422; salzsaures P. 424; Benzal-P. 425; o-Oxybenzal-P. 425; Acetessigester-P. 426; Aceton-P. 426; Acetyl-P. 427; Benzoyl-P. 427; Hydrindyl-P. 428; symm. sec. P. 428; Darstellung von unreinem P. aus Presstalg 488.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{15}N$ p-Tolyl-α-naphtylamin, über Derivate des p-T.s (R. Gnehm u. Ed. A. Rübel) **64**, 497; Acetylirung von p-T. 497; Benzoylirung 499; Sulfosäuren des p-T. 499; Einw. von Schwefelsäure auf Acetyl-p-T. 500; Darstellung der Monosulfosäure des p-T.s 502; Nitrosamin des p-T.s 503; Umlagerung des letzteren zu p-Nitrosonaphtyltolylamin 504; Nitroderivate des p-T.s 506; Bromirung von p-T. 509; Farbstoffe aus p-T. 512.

— 17 III —

$C_{17}H_{18}O_4N_2$ p-Diaminodiphenylmethan-m-dicarbonsäuredimethylester (H. Mehner) **63**, 249; Diacetyl-p-D. 250; Dibenzoyl-p-D. 251; Verseifung des p-D.s 254; Monomethylester 256. — Zur Bildung des p-D.s (H. Erdmann) 569.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Diphenyläthylidendicarbonsäuredimethylester (H. Mehner) **63**, 260.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{16}N_6$ Phenylazoformazyl (E. Bamberger u. J. Müller) **64**, 199; Salze des Ph.s 201; Acetyl-Ph. 202; Ueberführung der Form-

azylglyoxalsäure in Ph. 212; Umwandlung von Formazylmethylketon in Ph. (E. Bamberger u. P. de Gruyter) 64, 224.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{38}N_2$ Menthonmenthylhydrazon (N. Kijner) 64, 121; Oxydation des M.s 122.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{16}N_2$ Lophin, über Amido-L.e (J. Troeger) 64, 530; m-Amido-L. 534; Salze des Amido-L.s 535; Einwirk. von Jodmethyl auf m-Amido-L. 538; p-Amido-L. 542; o-Amido-L. 545.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{20}O_4N_6$ Diphenyldihydrazondicyanessigsäureäthylester (W. Lax) 63, 15; Aethyl- u. Benzoylverbindung 19; Dimethoxy-D. 21.

$C_{22}H_{47}ON$ Palmitylanilid, P. aus Palmitylazid (F. H. Dellschaft) 64, 434.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{24}O_4N_6$ Ditolyldihydrazondicyanessigsäureäthylester (W. Lax) 63, 19.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{24}N_4$ Methenbishydrazobenzol (Monoformhydrazoïn) (B. Rassow u. M. Lummerzheim) 64, 146.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{22}N_6$ Diformazyl (E. Bamberger u. J. Müller) 64, 216, 219; 220; Salze des D.s 217; Reduction des D.s zum Diamidrazon 218.

$C_{26}H_{24}N_4$ Diformhydrazoïn (B. Rassow u. M. Lummerzheim) 64, 138; Einwirkung von Salpetersäure auf D. 140; Einwirkung von Schwefelsäure auf D. 145.

Geschlossen am 16. December 1901. UNIV. OF MICH.
JAN 18 1902

1901. No. 23 u. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 64.

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 M.